ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHENYL-i-CYANAT

AUF

1,3-DICARBONYL-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

JOHANNES HOPPE

AUS

BERLIN.

ACAD. LAND. NAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

Meinem lieben Bruder

Dr. Karl Hoppe

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht

Herrn Dr. W. Dieckmann,

meinem hochverehrten Lehrer, der das Thema dieser Arbeit stellte und sie mit freundlicher Unterstützung förderte, meinen aufrichtigen Dank zu sagen

Inhaltsübersicht.

Einleitendes:

Wert chemischer Methoden zur Bestimmung der Constitution. Ansichten von V. Meyer, Knorr und Hantzsch . .

Hauptteil:

Vorbemerkungen.

1. Bedeutung des Phenyl-i-cyanats als Reagens auf tautomere Verbindungen nach Goldschmid und Wislicenus . . . .
2. In der Litteratur beschriebene, einschlägige Reaktionen .
3. Phenylcyanat und Alcohole, Phenylcyanat und Enole. Zweierlei Additionsprodukte bei letzteren: Sauerstoff und Kohlenstoffderivate . . . . . .
4. Kurzer Vergleich der sekundären und tertiären Enole mit den Alcoholen und untereinander . . . . . .

Experimentelle Ergebnisse:

1. Reaktionshinderungen . . . . . .
2. Positives Resultat:

C_6H_5NCO auf 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen (C-Derivate)
auf Formyl-Verbindungen (O- und C-Derivate)
auf Polyphenole (O- und C-Derivate) . . .

Umlagerung vom O- zum C-Derivat . . . . . .

Beständigkeit der verschiedenen Produkte. — Chemische Charakteristik . . . . . .

Constitutionsbeweis . . . . . .

Theoretische Erörterungen:

3. Reaktionsmechanismus . . . . . .

Reaktion der Na-Salze und der freien Verbindung . .

Constitution der Condensationsprodukte . . . . .

Schwierigkeit für das Verständnis der Reaktion . . .

Erklärungsversuch nach Michael . . . . . .

Hilfsvorstellung der Dissoziation nach Nef, Wislicenus und Knorr . . . . . .

Erklärung auf Grund einer verallgemeinerten, hypothetischen Entstehung intermediärer Sauerstoffderivate . . . .

Einwand gegen diese Hypothese . . . . . .

4. Energievorgänge bei der Umlagerung . . . . .
Übergang neutraler, gesättigter in ungesättigte saure Produkte, eine allgemein verbreitete Erscheinung (Michael)
5. Bedeutung der Phenyl-i-cyanatreaktion für die Bestimmung der Constitution . . . . . .

Experimenteller Teil:

Praktische Versuchsanordnung . . . . . .
Einwirkung von C_6H_5NCO
auf Kalium- und Natriumalkoholat . . . . . .
auf Oxymethylen-Verbindungen z. B.
auf Oxymethylenacetophenon (O-Derivat) . . . . .
auf Oxymethylenphenylessigester (O-Derivat) . . . .
auf Na-oxymethylenessigester (C-Derivat) . . . . .
auf Na-oxymethylenacetophenon (C-Derivat) . . . . .
auf β-Ketoncarbonester (nur C-Derivate) z. B.
auf Benzoylessigester . . . . . .
auf Malonsäureester . . . . . .
auf 1,3-Diketone (nur C-Derivate) z. B.
auf Acetylaceton . . . . . .
auf Benzoylaceton . . . . . .
auf Dibenzoylmethan . . . . . .
Negative Resultate mit verschiedenen Verbindungen . . .
Einwirkung auf ringförmige Polyhydroxyl-Vbdg. z. B.
Dimethyldihydroresorcin (O- und C-Derivate) . . . .
Phenyldihydroresorcin . . . . . .
Resorcin . . . . . .
Phloroglucin . . . . . .
Einwirkung auf Verbindungen vom Typus $C{=}C-CH_2-CO$.
Anmerkungen . . . . . .

In der noch jetzt immer zur Diskussion stehenden Frage der Tautomerie-Erscheinungen ist allmählich die Erkenntnis durchgedrungen, dass die chemischen Methoden der Constitutionsbestimmung, die Versuche aus Derivaten von bekannter oder leicht bestimmbarer Constitution Schlüsse zu ziehn auf den atomistischen Bau der Muttersubstanz, alle mehr oder minder unzuverlässig sind. Schon 1881 hat *van't Hoff* in seinen „Ansichten über die organische Chemie“ (Bd. 3, 248) hervorgehoben, dass der Schluss von Derivaten auf die ursprüngliche Constitution nicht zwingend sei, weil dabei stillschweigend die Voraussetzung gemacht wird, dass bei der Reaktion „möglichst wenig Bindungen gebrochen, (und also neu gebildet) werden“. „Diese Voraussetzung gründet sich auf ein Zutrauen in die Stabilität der Verbindung, auch wenn letztere teilweise geändert wird; und dasselbe findet im Allgemeinen seine Rechtfertigung auf organischem Gebiet in der ... Trägheit der Umwandlungen am Kohlenstoff“. Sicher sind Schlüsse aber nur dann, wenn „nicht nur die Art der Körper, welche sich umwandeln oder entstehen, sondern auch die Weise, in welcher die Umsetzung vor sich geht, bekannt ist.“ — Nun ist es aber oft der Fall, dass der in seiner Constitution fragliche Körper zwar reagiert mit dem hinzugebrachten Stoff,

Wert chemischer Methoden zur Constitutionsbestimmung

aber erst, nachdem er durch diesen selbst, oder die äusseren Bedingungen der Reaktion (Temperatur, Lösungsmittel) eine Änderung des Energieinhalts seines Moleküls, durch Änderung, Verschiebung der Bindung seiner Atome (Desmotropie) erlitten hat. Derartige Umlagerungen in „Pseudoformen", die das klare Bild des Reaktionsverlaufs trüben, muss die Constitutionsbestimmung natürlich verhüten, oder doch zu kontrollieren suchen. Es verlangt somit eine derartige Aufgabe, bei dem bisweilen ungeheuer leichten Übergang der 2 Formen ineinander, wohl die genauste Präzisierung chemischer Eigenenergie,[43] die wir kennen auf dem Gebiete der Strukturchemie; ein Gebiet, das sich hier von selbst verliert mit seinen Grenzen (bei den fortwährenden Erscheinungen der Bewegung, „Wanderung" von Atomen und Radikalen) in eine Motochemie, wie sie angebahnt ist durch Anschauungen von *Kékulé*[1], *Laar*[2] und *Molinari*[3], auf der andern Seite in eine Chemie des Raumes, die ja im Gegensatz zu jener, längst über die Periode der Spekulation hinaus, mit Erfolg der experimentellen Forschung zugänglich geworden ist.[44]

Bei der Constitutionsbestimmung tautomerer Stoffe muss es unter diesem Gesichtspunkte naturgemäss Aufgabe sein, den Einfluss von Fremdenergieen auf das System nach Möglichkeit auszuschalten, oder auf ein Minimum zu reduzieren. Daher wird ein nicht ionisiertes chemisches Agens, ebenso die Abwesenheit aller Ionisierung begünstigenden Lösungmittel dazu geeigneter sein, als ein Elektrolyt,[4] ein Derivat des indifferenten Kohlenstoffs mit seiner charakteristischen Reaktionsträgheit[5]) passender, als ein stark positives oder negatives Atom (Alkali oder Halogen), tiefe Reaktionstemperaturen besser als hohe, schliesslich sollte wohl eine rein physikalische Operation, die die chemische Affinitätsenergie mit ihrem ablenkenden Einfluss auf die Bahnen

der Atome im Molekül ganz ausschaltet, besonderen Wert haben.[6] *Vict. Meyer*, der in seinem berühmten Vortrage über „Ziele der Stereochemie“ (Ber. 1890) die Ansicht Goldschmidts über die Unsicherheit der Verwendung von Elektrolyten zur Constitutionsbestimmung bekämpft, schreibt später[7]: „Die wahre Constitution der desmotrop reagierenden Verbindungen, d. h. die Atomgruppierung, welche der uns bekannten, durch bestimmte physikalische Eigenschaften charakterisierten Substanz im Zustand der chemischen Unthätigkeit zukommt — kann aus ihrem chemischen Verhalten kaum erschlossen werden. Das Studium ihrer physikalischen Eigenschaften könnte uns sichern Aufschluss geben; allein nur in wenigen Fällen kann man bisher die Beeinflussung der physikalischen Constanten durch die in Betracht kommenden Constitutionsverschiedenheiten mit genügender Sicherheit beurteilen, um die physikalische Methode mit Erfolg auf Probleme dieser Art anwenden zu können.“[8] — Neuerdings[9] äussert sich *Knorr* in gleichem Sinne: „Die Constitutionsbestimmung der bekannten Formen wird bekanntlich durch die Unzuverlässigkeit der sonst gebräuchlichen Methoden bei ihrer Anwendung auf tautomere Substanzen ausserordentlich erschwert. Das allzugrosse Vertrauen auf die Methode der Strukturbestimmung durch chemische Umsetzungen hat auf dem Tautomeriegebiet grosse Verwirrung und mitunter lebhaften Streit hervorgerufen. — Die Unzuverlässigkeit dieser Methode ist jetzt ziemlich allgemein anerkannt. — Wenn wir die tautomeren Verbindungen in Lösungen oder in flüssigem Zustand reagieren lassen, haben wir es eben in der Regel nicht mehr mit den ursprünglichen Substanzen, sondern mit allelotropen Isomerengemischen zu thun, und es wird von äusseren Versuchsbedingungen, und in erster Linie von der Natur des betr. Reagens abhängen, in welchem Sinne sich die Reaktion vollzieht.“

Ansicht von Victor Meyer.

Ansicht von Knorr.

Ansicht von Hantzsch.

Nicht ganz soweit in seinem Urteile geht *Hantzsch*.[11] Er schreibt: „Rein chemische Reaktionen besitzen zwar ... für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper meist nur sekundäre Bedeutung, da hierbei nicht das Molekül an sich, sondern nur in Beziehung zu andern Molekülen untersucht wird, und da leicht bewegliche Atomgruppen sich durch die Wirkung des hinzugebrachten Stoffes umlagern können. Allein dennoch hat in verschiedenen Fällen nachgewiesen werden können, dass nicht nur die in 2 Isomeren isolierbaren Tautomeren, sondern auch die nur in einer Form bekannten wirklichen Tautomeren sich chemisch in vieler Hinsicht genau so verhalten, wie es ihrer physiko-chemisch nachgewiesenen Atomgruppierung entspricht, dass sie sich also unter gewissen Bedingungen, namentlich bei niederer Temperatur, in Berührung mit einem zweiten Stoff nicht umlagern, sondern entweder gar nicht, oder als solche reagieren. Unter diesen Umständen gewinnt namentlich das von *Goldschmidt* schon vor Jahren eingeführte Prinzip der Reaktion von Tautomeren mit nicht ionisierten Stoffen und in nicht ionisierend wirkenden Lösungsmitteln erheblich an Bedeutung und an Sicherheit, wenngleich die gerade damals gewählten Bedingungen (höhere Temperatur) wohl vom Autor selbst jetzt nicht mehr als zulässig gelten, und damit die daraus gezogenen Schlüsse, wenigstens teilweise, zu modificieren sind.“ Das hier erwähnte, von *Goldschmidt* so stark befürwortete Reagens ist das Phenyl-i-cyanat. Wie dieses mit gewöhnlichem Alcohol unter Addition das Phenylurethan bildet

Phenyl-i-cyanat als Reagens auf Tautomere.

$$C_6H_5N{=}C{=}O + C_2H_5OH \rightarrow C(=O)(NHC_6H_5)(OC_2H_5)$$

so sollte es nach G. im Allgemeinen zum Nachweis alkoholischen Hydroxyls dienen können; ja bei zweifelhaften, tautomer reagierenden Körpern durch Eintritt einer Re-

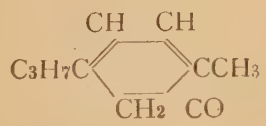
aktion als Kriterium für die eine, durch Ausbleiben für die andere, die Ketonform gelten. So schloss G., dass z. B. Phloroglucin und Phloroglucintricarbonester Hydroxylformen darstellen müssten, weil sie mit Phenylcyanat reagieren, Succinylobernsteinsäureester, weil er dies nicht thut, einen wahren Ketocarbonsäureester; Isatin müsse als Lactamderivat aufgefasst werden, weil es Phenylcyanat am Stickstoff addiert u. a. m. (Ber. 23, 258). Noch eingehender als *Hantzsch* bespricht *W. Wislicenus*[10] die Vorzüge dieser Reaktion und kommt nach längeren Ausführungen zu dem Schlusse, dass, gegenüber den bekannten Nachteilen der Reaktion mit Elektrolyten, gegenüber auch dem Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, die direkt umlagernd wirken könnten, — das Phenylcyanat das einzige Reagens von Wert für die Constitutionsbestimmung derartiger Formen sei; er sieht den einzigen Nachteil in der bei Anwendung tiefer Temperaturen ziemlich langen Dauer der Reaktion. Das Phenyl-i-cyanat hat nun allerdings des öfteren den gewünschten Dienst geleistet, bei wohldefinierten, einzeln isolierbaren Desmotrop-Isomeren. So fanden Wilhelm und Johannes *Wislicenus*, dass von den beiden Formylphenylessigestern[12] und Dibenzoylmethanen[13] nur mit dem Reaktion eintritt, dem die Enolformel zuerteilt wird.

Seine Vorzü
n. Wislicen

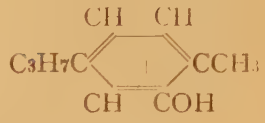
In der Litte
tur beschrie
bene einschl
ige Reaktion

$$C_6H_5COH{=}CH{-}COC_6H_5$$
$$HCOH{=}C(C_6H_5){-}COOC_2H_5$$

Hantzsch[14] zeigte gleiches für Nitro- und i-Nitroverbindungen; *Leuckart*[15] hat konstatiert, dass eine Reaktion mit Carvol (besser Carvon) gemäss seiner Ketonformel

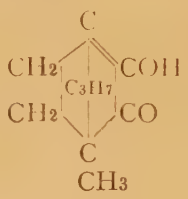


nicht eintritt, während das isomere Carvacrol,

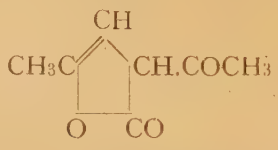


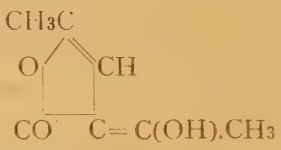
innerhalb weniger Minuten im warmen Wasserbade mit Phenylcyanat zu einem Krystallhaufen erstarrt (vgl. Goldschmidt B. 20, 491).

Manasse und *Samuel*[16] konnten das i-Campherchinon



im Gegensatz zu seinem Tautomeren in Reaktion bringen, und auch *Knorr*[17] fand das gleiche für die beiden desmotropen Acetylangelikalactone





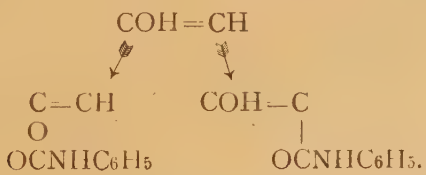
Michael[17a] konstatierte Reaktion mit den Na-Verbindungen von 1,3-Dicarbonylkörpern, deren Salze man ja jetzt, im Gegensatz zu den noch strittigen freien Verbindungen, als Derivate der Enolform (COH=C) auffasst. Zugleich wies er nach, dass diese Addition nicht analog der von Alcohol verläuft, sondern dass Kohlenstoffderivate entstehen; so erhielt er aus Acetessigester und Formylessigester (Na-Vbdg.) die Verbindungen

$CH_3CO-CH<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$ und $HCO-CH<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$.

Fast gleichzeitig beobachteten dann *Dieckmann* und *Behrend*[17b] dass dasselbe Produkt wie aus dem Natriumsalz, auch bei längerer Einwirkung von Phenylcyanat auf den freien Acetessigester sich bildet; es entsteht der obige Acetylmalonanilidsäureester. — Andererseits sind von andern Körpern dieser Klasse Condensationsprodukte mit Phenylcyanat erhalten worden, die die betr. Forscher als Urethane beschrieben; so vom Dibenzoylmethan,[13] vom Formylphenylessigester[12] und vom Methyldihydroresorcin[17c].

Phenyl-i-cya
und Alcoh
Phenyl-i-cya
und Enole

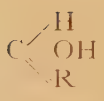
Während also die sekundären und tertiären Alcohole, gesättigte wie ungesättigte, in ihrer Mehrzahl ganz gleich wie die primären mit Phenylcyanat reagieren (die tertiären allerdings merklich langsamer, wie *Beckmann* (Ann. 292, 1) am Amylenhydrat gezeigt hat, zum Teil gar nicht, wie Triphenylcarbinol (Knoevenagel, Ann. 297, 140), so zeigt sich nach den obigen Beispielen ein abweichendes Verhalten bei den Enolen mit der Gruppe =COH, indem hier neben der Urethanbildung oder anstatt ihrer Bildung von C-Derivaten eintreten kann:



Kurzer Ve
gleich der
kund. und te
Enole mit d
Alkoholen, u
untereinande

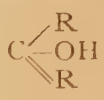
Das Hydroxyl derartiger Enole unterscheidet sich ja auch sonst in seinem ganzen Verhalten wesentlich von dem der Alcohole. Während diese sämtlich schwächere Säuren sind als Wasser, d. h. ihre Metall-Verbindungen dadurch zersetzt werden, so erreichen die Enole die Acidität der Carbonsäuren, ja übertreffen sie zum Teil. Solche Enole existieren:

1. sekundär: Die sog. β-Ketoaldehyde oder Formyl-Verbindg., richtiger Oxymethylen-Vbdg.



(HCO—CH_2CO . . . = HCOH : CHCO . . .)

2. tertiär: Oxymethin-Verbindungen umfassend

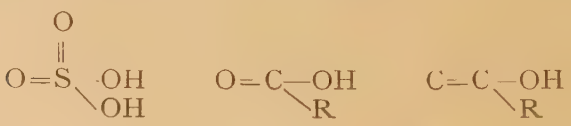


(RCO—CH_2CO . . . = RCOH : CHCO . . .).

a) 1,3-Diketone.
b) β-Ketoncarbonsäure-Ester.
c) Die ringförmigen 1,3 und 1,3,5-Polyhydroxyl-Verbindungen.

Die relative Beständigkeit beider Gruppen entgegen der Erlenmayer'schen Regel, die jedes $\overset{\alpha}{C}=COH$ in $\overset{\alpha}{C}H-CO$ übergehen lässt, wird bekanntlich bedingt durch negative Radikale, die mit dem Cα verbunden sind, speziell durch eine benachbarte zweite Carbonylgruppe.

Ein System $RCO\overset{\alpha}{C}H_2COR$ zeigt ausgeprägte Neigung eines seiner entocarbonylen Wasserstoffatome an Sauerstoff wandern zu lassen, und zwar um so mehr, je zahlreicher und je negativer die mit dem Methankohlenstoffatom (α) verbundenen Reste sind (Claisen'sche Regel Ann. 291, 42). In der entstandenen Configuration RCOH=CH—CO-R ist dann, entsprechend einem allgemein giltigen Gesetz, der Hydroxylwasserstoff sauer, ebenso wie in den Mineralsäuren, und Carbonsäuren.



Von den aufgeführten beiden Gruppen zeigt das Hydroxyl der Oxymethylen-Verbindungen noch die meiste

Ähnlichkeit mit dem der Alcohole. Bei ihnen ist ja nach den Untersuchungen von *Claisen* die Tautomerie ganz geschwunden zu Gunsten der Enolform, sie sind stark sauer, bilden relativ beständige Natriumsalze, sie geben mit Essigsäureanhydrid glatt Acetate, ihre Salze beim Austausch gegen Alkyl oder Acyl normale leicht verseifbare Sauerstoff-Derivate. Die ebenfalls stark sauren Hydroresorcine schliessen sich ihnen durch ähnliches Verhalten an. Im Gegensatz dazu stehn Acetessigester und Verwandte, die nicht glatt acetylierbar sind durch Essigsäureanhydrid, deren Alkaliverbindungen unbeständiger sind, und bei der Alkylierung oder Acylierung vorwiegend C-Homologe entstehen lassen. Sie geben bald die typischen Reaktionen von Carbonyl-haltigen, bald die von Hydroxylhaltigen Verbindungen.

Es schien nach alledem von Interesse, ob sich eine ähnliche Verschiedenheit auch in dem Verhalten gegen Phenyl-i-cyanat zeigen würde und es war Aufgabe dieser Arbeit

Genauere Fassung der Aufgabe der Arbeit

1. seine Einwirkung auf Körper zu studieren, die die Keto-Enol-Tautomerie zeigen, namentlich die, bei denen beide Formen isolierbar sind.
2. zu versuchen, ob sich Derivate beiderlei Art von einem Körper machen liessen.
3. zu ermitteln, ob vielleicht in Zusammenhang mit der Acidität eine Gesetzmässigkeit zu finden wäre, hinsichtlich der Entstehung von Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Derivaten.

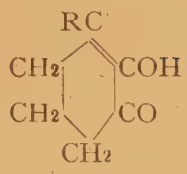
Dieser Zweck wurde nun insofern nicht erreicht, als von den untersuchten Stoffen gerade die in beiden desmotropen Formen isolierbaren überhaupt nicht in Reaktion zu bringen waren; wohl infolge räumlich hindernder Einflüsse. Dieselben Gründe hinderten oder erschwerten, den Eintritt der Reaktion bei einer ganzen Reihe von Körpern vom Typus $-COCHR-CO-$ (z. B. Äthyl-

Reaktionshinderungen.

acetessigester, Propiopropionsäureester d. i.: Methylpropionylessigester, Äthylmalonester, Diphenylacetessigester $CH_2(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$, Methylacetylaceton). Beim Äthylacetessigester insbesondere war weder bei monatelangem Stehen in der Kälte, noch bei andauerndem Erwärmen auf die verschiedensten Temperaturen, mehr als eine geringe Ausscheidung von Diphenylharnstoff zu bemerken. Ebenso misslang die Einwirkung auf die Natriumverbindungen. Es ist ein gewisser Einfluss der Acidität auf den Verlauf der Reaktion hier unverkennbar. Acetylaceton reagiert fast momentan mit Phenylcyanat, Benzoylaceton erst bei schwachem Anwärmen, Dibenzoylmethan noch langsamer. Korrespondierend damit ist der Grad der Acidität der drei Verbindungen. Da nun Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl allgemein die Fähigkeit dieser Stoffe als Säure zu fungieren (und in Enolform aufzutreten) schwächt, so kann es nicht überraschen, dass speziell die alkylierten 1,3 Dicarbonyl-Verbindungen (wo die Säurenatur so stark vermindert ist, dass sie z. B. Kupferacetat nicht mehr zersetzen) auch mit Phenylcyanat keine Additionsprodukte mehr bilden.[23] Im Gegensatz dazu stehn die alkylierten Ketoaldehyde (Formyl-Verbdg.) einerseits, andrerseits die ringförmigen Analogen der Alkylacetessigester. Jene z. B. Formylphenylessigester, Formylpropionsäureester bilden Urethane diese Kohlenstoffderivate, wie *Dieckmann* am β-Ketopentamethylencarbonester und am β-Ketohexamethylencarbonester gezeigt hat.[24] Derselbe Autor zeigte auch, dass die Erhöhung der Acidität[25] und Begünstigung der Enolform durch Ringstruktur genügt, um aus ringförmigen 1,2-Diketonen (1,2-Diketopentamethylen) ein von seiner Hydroxylformel derivierendes Urethan entstehen zu lassen.[25a] Ein analoges Derivat der Hexamethylenreihe ist erst in allerletzter Zeit von *Harries* erhalten worden,[25b] und könnte ev. gemäss der ihm vom Ent-

Einfluss der Acidität.

decker zuerteilten Formel



analog reagieren.

Im Gegensatz dazu zeigen 1,2 Diketone offener Kette (Diacetyl, Acetophenon u. a.) keinerlei Neigung in Hydroxylform aufzutreten, und Phenylcyanat zu addieren, obgleich sie ja mit Na-Metall in absolut ätherischer Lösung Additionsprodukte geben. (Beckmann, Ann. 266, 24; Nef Ann. 308, 283).

Bemerkt sei noch, dass anscheinend auch eine zu starke Acidität des alkoholischen Hydroxyls ebenso erschwerend auf den Eintritt der Phenylcyanatreaktion einwirkt; wie ja auch das Hydroxyl der Carbonsäuren nach *Snape* (Ber. 18, 2428) nicht additionsfähig an Isocyanat ist. Dem analog würde sich die konstatierte Nichtreaktion von stark sauren Verbindungen erklären, wie o-nitro-Phenol, Pikrinsäure, Acetylbrenztraubensäure-Ester, Acetylbenzoylessigester u. a. (soweit nicht sterische Hinderungen allein dies bewirken).

In der folgenden Tabelle sind Körper, die leicht reagieren mit Isocyanat, mit solchen ähnlicher Constitution, die nicht reagieren, der Übersicht wegen zusammengestellt. Vergleichende Tabelle.

Es reagieren nicht	Es reagieren
$CH_3COH=C(CH_3)-CO-CH_3$	$CH_3COH-CH-CO-CH_3$
Methylacetylaceton	Acetylaceton
$C_6H_5COH=C(CH_3)-CO-C_6H_5$	$C_6H_5COH=CH-CO-C_6H_5$
Dibenzoylmethylmethan	Dibenzoylmethan

$COH(C_6H_5)_3$

Triphenylcarbinol

$CH_3COH=C(C_2H_5)-COOC_2H_5$

Äthylacetessigester

$CH_2(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$

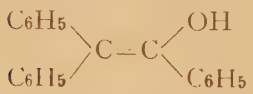
Diphenylacetessigester

$CH_3CH_2COH=C(CH_3)-COOC_2H_5$

sog. Propiopropionsäureester

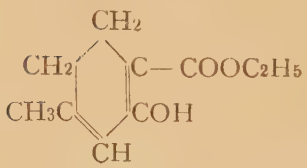
$CH_3COH=C-COOC_2H_5$ with C_6H_5CO

Acetylbenzoylessigester



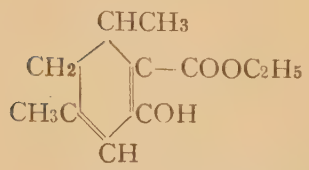
Triphenylvinylalciool

Biltz B. 32, 657



Ester von Hagemann

Ber. 26, 876



Ester von Knoevenagel Ann. 281, 104

$COH(CH_3)_3$

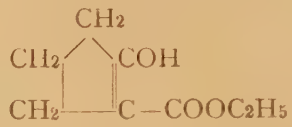
Knoevenagel, Ann. 297/140

$CH_3COH=CH-COOC_2H_5$

Acetessigester

$CH_3-CO-CH(CH_2C_6H_5)-COOC_2H_5$

Benzylacetessigester

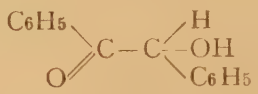


β·Ketopentamethylencarbonester

Dieckmann

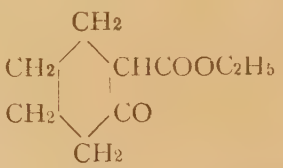
$CH_3COH=CH-COC_6H_5$

Benzoylaceton



Benzoin

Beckmann Ann. 266, 24



β-Ketohexamethylencarbonester

Dieckmann

Alle die in dieser Arbeit durch Addition von 1 Mol. Cyanat entstandenen Körper reagieren nicht weiter mit einem zweiten Mol.

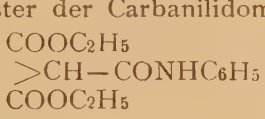
Glatte Reaktion tritt ein bei den 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen offener Kette. In freier Form, ohne Lösungmittel, bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion gebracht mit Phenyl-i-cyanat, addieren sie sich an dieses, wobei die gleichen Produkte entstehen, wie aus den Natriumverbindungen, nämlich Kohlenstoffderivate So wurde erhalten aus

Positives Ergebnis.

$C_6HN_3:C:O$ + 1,3-Dicarbonyl-Verbindung.

Acetylaceton das Bisacetessiganilid

Malonester der Carbanilidomalonester



Benzoylaceton des Benzoylacetessiganilid

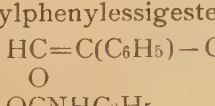
Benzoylessigester der Benzoylmalonanilidsäureester

Dibenzoylmethan des Dibenzoylacetanilid

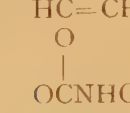
$C_6H_5N:C:O$ + „Formyl“-Verbindung.

Im Gegensatz dazu liefern die freien „Formyl“-Verbindungen (soweit beständig), ferner die Hydroresorcine und Polyphenole unter gleichen Bedingungen zunächst Urethane. Es wurde erhalten aus

Formylphenylessigester sein Urethan



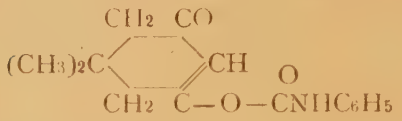
Formylacetophenon sein Urethan



$HC{=}CH{-}COC_6H_5$
O
$|$
$OCNHC_6H_5$

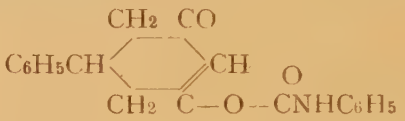
$_6H_5N{:}C{:}O$ + ngf. Polyhydroxyl-Vbdg.

Dimethyldihydroresorcin sein Urethan



$CH_2\ CO$
$(CH_3)_2C$ CH O
$CH_2\ C{-}O{-}CNHC_6H_5$

Phenyldihydroresorcin sein Urethan



$CH_2\ CO$
C_6H_5CH CH O
$CH_2\ C{-}O{-}CNHC_6H_5$

Phloroglucin sein Urethan

$C_6H_3(OCONHC_6H_5)_3$.

Umlagerung.

Diese Urethane lassen sich durch Erhitzen im Einschlussrohr auf verschieden hohe Temperaturen über den Schmelzpunkt umlagern zu den entsprechenden C-Derivaten, denselben, die man auch durch Einwirkung des Cyanats auf die Natriumverbindung gewinnen kann. Für die Formyl-Verbindungen ist der erstere Weg nicht zugänglich, da sie sich bei höheren Temperaturen selbst weitergehend zersetzen; so dass man hier von der Na-Verbindung ausgehen muss, um C-Derivate zu erhalten.

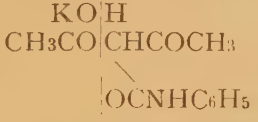
Beständigkeit der verschied. Produkte.

Es ist ferner hervorzuheben, dass die Urethanderivate alle von relativ geringer Beständigkeit sind; schon beim Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alcohol tritt Spaltung ein, ja sogar aus Benzol, wenn nicht sorgfältig jede Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Viel beständiger sind die Kohlenstoffderivate, die den Charakter ausgeprägter starker Säuren besitzen. Auch sie sind allerdings spaltbar durch Alcohol, aber erst bei stundenlangen

Kochen. Durch methylalkoholisches Kali werden sie bald verseift. Durch ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnet sind schliesslich die C-Derivate der Hydroresorcine, sowohl gegen Wasser und Alcohol, wie gegen verseifende Agentien.

Constitution.

Die verschiedene Constitution von Sauerstoff- und Kohlenstoff-Derivaten lässt sich leicht beweisen durch Behandlung mit wässrigem oder alkoholischen Kali. Während die urethanartigen Produkte in die Componenten zurückgespalten werden, wobei Phenylcyanat natürlich sekundär weiter in Phenylurethan oder Diphenylharnstoff übergeht, so zerfallen die C-Derivate unter Abspaltung einer Acylgruppe in Säureanilide z. B.



Reaktionsmechanismus.

Wenn die Bildung von Urethanderivaten in Analogie zu der einfachen Reaktion mit Alcohol zu keinerlei Erläuterungen Anlass giebt, scheint die Bildung von C-Additionsprodukten auf den ersten Blick nicht so einfach in ihrem Mechanismus. Dass die Reaktion der Salze abnormen Verlauf nimmt, bietet weniger Befremdendes, wenn man die Entstehung von Kohlenstoffhomologen aus Natracetessigester bedenkt. Auffallend ist nur, dass auch die „Formyl“-Verbindungen, deren Salze sonst normale Sauerstoffderivate entstehen lassen, sich in ihrem Verhalten gegen Phenylcyanat gerade so „abnorm“ verhalten, wie die 1,3-Diketone. Erwähnen möchte ich aber, dass die von *Michael* für dieses mit „bedeutungsvollste chemische Problem der Jetztzeit“ (Ber. 33, 3470) in der Additionshypothese gegebene Erklärung,

Reakt. der Na-Verbindungen.

$$CH_3CONa + CH + RJ \rightarrow CH_3C\begin{matrix}ONa\\ \\ J\end{matrix} - C\begin{matrix}H\\ R\end{matrix} -$$

$$\rightarrow CH_3COC\begin{matrix}H\\ R\end{matrix} - + NaJ$$

so plausibel sie scheinen mag, an Wahrscheinlichkeit sehr verliert, wenn man bedenkt, dass sie bei der völlig analogen Addition von Phenylcyanat versagt.

akt. d. freien Verbindung.

Was die freien Verbindungen anbetrifft, so ist man ja gewohnt, sowohl bei additiven, wie substitutiven Prozessen aus der Entstehung von C-Derivaten auf Ketonform, aus der von O-Derivaten auf Enolform der Muttersubstanz zu schliessen. Danach würden dann Acetessigester und Verwandte sämtlich reine Ketonverbindungen darstellen, Hydroresorcine bei gewöhnlicher Temperatur Ketenole, bei höherer Diketone u. s. w. Dagegen sprechen aber nachdrücklich die in der Einleitung erwähnten Fälle von Desmotropie, die zu beweisen scheinen, dass in Reaktion mit Phenyl-i-cyanat nur die Enolform tritt, und dass also Ketonformen im Unterschied von jener nicht reagieren.

nstitution d. ndensations- odukte selbst.

Für die Condensationsprodukte selbst wiederholt sich die Frage der Constitution. Entsprechen sie der Formel

1. $RCO-CH(OCNHC_6H_5)-CO\text{-}R$ oder 2. $RCOH=C(OCNHC_6H_5)-CO.R$

oder 3. $RCO-CH(OHC=NC_6H_5)-CO.R$ (*Michael*)

oder sind sie 4. ebenfalls ein allelotropes Gemisch? Formel 1 scheint nach den oben gegebenen Ausführungen unwahrscheinlich, entspricht auch nicht dem stark sauren Charakter der Condensationsprodukte. Gegen die Konstitution 3 spricht die Analogie sonstiger Säureanilide,

die zwar als Alkalisalze, nicht aber als freie Verbindungen in dieser Isoform formuliert werden. Für 4 finden sich nur Anzeichen bei den Produkten aus Dibenzoylmethan und aus Malonester, bei denen beiden die $FeCl_3$-Reaktion merkliche Zeit beansprucht, was durch Verschiebung des Gleichgewichts verursacht sein könnte; und von deren einem (Dib. Meth.) auch zwei hinsichtlich der $FeCl_3$-Reaktion verschiedene Produkte isoliert wurden (vgl. S. 55.)

Wenn man nach dem allen Formel 2 als die wahrscheinlichste annimmt, so hat es nach dem Schema des

$$\begin{array}{l} RCOH = CH-CO\ R \\ \quad\beta\quad\ \alpha \\ \quad + \ O=C=NC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \quad RCOH = \underset{\displaystyle O = C-NHC_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CO\ R$$

Vorgangs den sonderbaren Anschein, als ob, trotz des Vorhandenseins von COH, doch der α Kohlenstoff addiert wird, dass also die Gruppe COH quasi unbeteiligt an der Reaktion geblieben ist.[32] Dieser Thatbestand dünkt ziemlich rätselhaft, denn das Reaktive in den Verbindungen ist doch zunächst das Hydroxyl bei der Dissoziation und allen Umsetzungen. Da ferner Körper mit beweglichen Methylenwasserstoffatomen, wie Glutaconsäureester, nicht mit i-Cyanat reagieren — angenommen, es könnte ja immerhin doch

Schwierigkeit für das Verständnis der Reaktion.

$$RCOH = \underset{\alpha}{CH}-CO-R$$

auch so reaktiven α-Wasserstoff haben — so ist nicht abzusehen, welch begünstigenden Einfluss im Unterschied dazu ein scheinbar unverändert bleibendes Hydroxyl in Nachbarschaft auf Eintreten der Reaktion haben soll.

Erklärung von Michael.

Michael schreibt über die von ihm entdeckte Reaktion des Phenylcyanats mit Natracetessigester als Erklärung:[30a] „Es handelt sich hier um Reaktionen, bei denen beide Reagentien ungesättigte Körper darstellen, und

der Grund dieser Reaktionen liegt nicht allein in der grösseren Sättigung der ungesättigten C-Atome, sondern auch darin, dass der entstehende Körper in grösserem Verhältnis als Acetessigester und die verwandten Verbindungen des Metall zu neutralisieren vermag. Das Wesen der Reaktion besteht in dem Übergang von Metall an Sauerstoff des Isocyanats, wodurch ungesättigter Sauerstoff und Kohlenstoff auftreten; und es findet, teils infolge des grossen Polymerisationsstrebens von Kohlenstoff eine Umwandlung des Acetessigesterrestes statt. Da die beiden Reste nun einmal ungesättigten Kohlenstoff enthalten, so findet sofort Kohlenstoffbindung statt.“ In Formeln

$$CH_3CONa = CH-COOC_2H_5 + C_6H_5N = C = O \rightarrow$$

$$CH_3C(-O-) = CHCOOC_2H_5 + C_6H_5N = C\,ONa \rightarrow$$

$$CH_3CO-CHCOOC_2H_5 \;|\; C_6H_5N = CONa \rightarrow$$

$$CH_3CO-CH-COOC_2H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5N = CONa$$

Michaels Erklärung steht und fällt mit der Thatsache, dass (Oxymethylen Vbdg. und Hydroresorcine ausgenommen) auch die freien Verbindungen analog den Metallsalzen unter C-Bindung reagieren. Dass das Condensationsprodukt (Acetylmalonanilidester) als stärkere Säure im Vergleich mit Acetessigester, das Metall besser zu neutralisieren vermöge, ist entschieden richtig. Nur müsste, da die freien Verbindungen, d. h. H-Salze, ebenso reagieren, in ihnen auch der Wasserstoff besser neutralisiert werden, d. h. das entstehende Produkt weniger sauer sein, nota bene, wenn eben der Grund der erreichten Neutralisation massgebend wäre für Eintritt der Reaktion. Unzureichende Absättigung des Natriums, oder

des an seiner Stelle stehenden Atoms kann somit nicht der Grund, das treibende Prinzip der Reaktion sein.[31]

Derartige Dissoziationsvorgänge, wie *Michael* weiterhin voraussetzt, werden zur Erklärung abnormer Reaktionen (z. B. Natracetessigester + Halogenalkyl) allerdings vielfach angenommen, so neben *Michael* von *Nef*, *Wislicenus* und *Knorr*. Am allgemeinsten drückt sich *Michael* aus mit den Worten: „Ob Phenyl-i-Cyanat auf die Gruppe $CO\text{-}CH_2$" — das obige Citat bezog sich nur auf die Na-Verbindungen — „einwirken könne, scheint mir von der Reaktionsfähigkeit der Methylenwasserstoffe abzuhängen. Man kann sich leicht vorstellen, dass einer der Methylenwasserstoffe durch eine negative Gruppe derartig reaktionsfähig wird, dass er sich gegen Phenylcyanat grade wie der Hydroxylwasserstoff eines Alcohols verhält." Es ist nicht recht verständlich, wie direkt anschliessend *Michael*, obgleich er die Richtigkeit des Schlusses auf Hydroxylform aus dem Eintritt der Cyanat-Reaktion leugnet, in der Formulierung

Dissoziation als Hilfsvorstellung zur Erklärung.

Anschauungen von Michael.

$$-CO-CH_2- + C_6H_5NCO \rightarrow C_6H_5NH-COOC-CH-$$

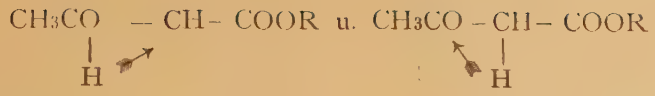
doch wieder die Entstehung von Sauerstoffderivaten annehmen kann. Es ist zweifelhaft, auf welche Art die C-Derivate sich bilden, und erklärungsbedürftig, wie sie aus den nach dem Enoltypus gebauten Na-Salzen entstehn, aber daran zu zweifeln, dass Bildung von Sauerstoffderivaten auf Hydroxylform der Muttersubstanz schliessen lässt, liegt kein Grund vor.

Nefs Hypothese[32] von der Abdissoziierung eines Wasserstoffatoms einmal vom Hydroxyl (— und dementsprechender Entstehung von O-Derivaten —) einmal vom Methylenkohlenstoff (Entstehung von C-Homologen) klingt plausibel; doch ist sie eigentlich nur eine Umschreibung der Thatsachen: Wenn Kohlenstoffbindung eintritt, so muss ich wohl oder übel Dissoziation vom

Nef.

Kohlenstoff annehmen, andernfalls vom Sauerstoff. Eine Kontrolle ist nicht möglich. Nach *Wislicenus*[32] findet Abdissoziation statt, und dabei oder danach „ein Bindungswechsel, der um so leichter eintreten kann, als ein Transport des Wasserstoffatoms nicht mehr nötig ist.“ Diese Anschauung deckt sich mit *Michaels* Formeln für die Reaktion der Na-Verbindungen. Das abdissoziierte Metall- oder Wasserstoffatom wird vom Cyanat weggefangen und addiert, das freie „Anion“ lagert sich um. Aber dass bei normal verlaufenden Prozessen (freie Formyl-Vbdg. + C_6H_5NCO z. B. oder Na-Salz der Formyl-Vbdg. + Halogenalkyl) dieser Bindungswechsel nach der Dissoziation nicht stattfindet, während dasselbe Jon im andern Fall (Na-Salz der Formyl-Vbdg. + Cyanat) sich umlagert, müssen wir wieder ohne Erklärung als Thatsache hinnehmen. Diese Hilfsvorstellung der Dissoziation in der einen oder andern Form mag richtig oder falsch sein, für die Erklärung der Reaktion, Vorausbestimmung der Endprodukte ist damit nichts gewonnen.

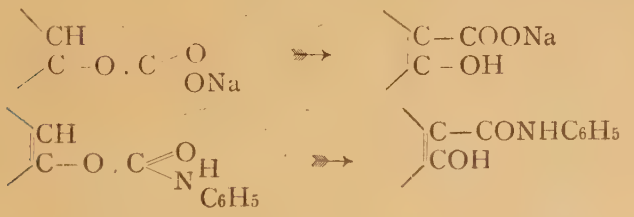
Nach *Knorr*[32], der diese Anschauungen am schärfsten präzisiert hat, sind alle hieher gehörigen Substanzen, soweit flüssig, als im Zustand beständiger, wechselseitiger Umlagerung zu denken, so dass bei gleichbleibender Temperatur in der Zeiteinheit ein für jeden Stoff ganz bestimmter bald kleiner, bald grosser Bruchteil der Moleküle von Enol in Keto übergeht (d. h. an Stelle tieferen chemischen Potentials). Die dabei notwendig frei werdende Energie verschwindet aber sofort, um eine gleiche Anzahl Keto-Moleküle in Enol zurückzuverwandeln; — Vorstellungen, wie wir sie ganz ähnlich, und mit demselben Grade logischer Wahrscheinlichkeit[32a]) unsrer kinetischen Gastheorie zu Grunde legen. Danach finden z. B. bei Acetessigester gleichzeitig andauernd folgende Vorgänge statt:



Welches von den beiden Systemen bei der Addition begünstigt ist, kann man auch hier erst aus dem Reaktionsverlauf ersehn, und nicht a priori folgern; es sollten danach eigentlich O- und C-Derivat nebeneinander entstehen, wenn beide Formen additionsfähig wären.

Versuch einer Erklärung auf Grund der Umlagerungsreaktionen.

Auf eine dritte, allerdings ziemlich hypothetische, wirkliche Erklärung, die auch neuerdings mehrfach diskutiert worden ist, wird man mit zwingender Notwendigkeit geführt, durch die in einer Anzahl von Fällen realisierte Umlagerung. Für die hiebei stattfindende Verschiebung eines ganzen Atomkomplexes innerhalb des Moleküls fehlt es nicht an Analogien.[31] Vor allem wird man zuerst an die bekannte *Schmitt*sche Synthese der Salicylsäure denken. Man vergleiche die Formeln:



Aber im Unterschied von jener Reaktion, die nur mit der Na-Verbindung eintritt, reagiert in unseren Falle

1. auch die freie Verbindung analog.
2. Die Na-Verbindung führt im Gegensatz zur Salicylsäure Synthese direkt zum Kohlenstoffderivat, in der Kälte.

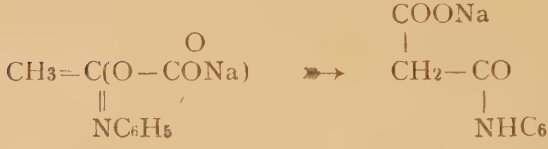
Wie die Reaktionen mit Phenylcyanat beim Phenol selbst nicht beide realisierbar sind, wohl aber bei Resorcin, und noch mehr bei Phloroglucin, steigt auch bei Einlagerung von CO_2 die Leichtigkeit der Umlagerung

mit wachsender Zahl der OH Gruppen (bei Resorcin zb. genügt schon längeres Erhitzen mit Kaliumbikarbonatlösung.[35a]

Andere Beispiele des Hinüberwanderns solcher, grösserer Complexe an den γ Kohlenstoff unter dem Einfluss gesteigerter Temperatur sind

1. der Übergang der Cyanursäure Ester in solche der Isocyanursäure (B. 3, 272).

2. Synthese von Malonanilidsäure aus dem Additionsprodukte von Natracetanilid[36] und CO_2.



3. die Entstehung von Phenylpropylketon bei anhaltenden Erhitzen von i-Acetophenonester. B. 29. 2931.

4. Die Umlagerung der mit Pyridinsynthese gewonnenen O-Acylderivate des Acetessigesters in C-Homologe durch Alkali (oder mit schlechter Ausbeute durch Hitze). Ber. 33, 3778.

5. Die Verwandlung von Imidoäthern in alkylierte Säureamide durch Hitze. Ber. 55, 164.

und analog von Alkyläthern des Hydroxycaffeins (in allerjüngster Zeit publizirt).

Angesichts dieser Beispiele, deren Anzahl sich leicht noch um einige vermehren liesse,[36a] kann die Annahme nicht ganz von der Hand gewiesen werden, dass allgemein im Fall der Phenylcyanatreaktion Sauerstoff- und Kohlenstoffaddition nicht ihrem Wesen nach verschiedene Vorgänge darstellen, sondern nur Phasen einer und derselben in verschiedenen Stadien stehn gebliebenen Reaktion. Mit andern Worten, es lässt sich denken, dass in allen Fällen das Urethan intermediäres Zwischenprodukt ist. Der Fall, dass bei Ringsystemen beide Gebilde haltbar sind, während in offener Kette Tautomerie eintritt, findet ein Analogon bei den Estern der Cyansäure, die nur in der Isoform existieren, während im Cyanursäurering beide Reihen beständig sind. — Da die für die Umlagerung kritischen Temperaturen schon bei den beiden so sehr ähnlichen Hydroresorcinen weit auseinander liegen (Wasserbadtemperatur; resp. 180°,) so könnte es immerhin möglich sein, dass bei ähnlichen grossen Differenzen, die der 1,3 Dicarbonyl-Verbindungen offener Kette unter die bei gewöhnlichen Bedingungen übliche sinkt,[38] wenn man nicht zugleich, nach dem Vorgange von *Kostanecki*,[38a] die Erschütterungen des status nascens als begünstigend für Umlagerung heranziehn will.[38b]

Hypothetische Verallgemeinerung der beobachteten Umlagerungserscheinung.

Sauerstoffderivate als intermediäre, hypothetische Zwischenprodukte.

Dass man allerdings auch bei der Reaktion der Salze die Hypothese primärer O-Addition Platz greifen lassen soll, erscheint kaum zulässig nach den Untersuchungen von *Claisen*. Dieser Forscher versuchte, nachdem die Umlagerung O-acylierter Acetessigester geglückt war, dieselbe Reaktion für die O-alkylierten (Äthoxycrotonsäureester) auszuführen, aber mit negativem Erfolg. Während also nach ihm die Bildung von C-Acylderivaten (aus Na-acetessigester + Säurechlorid) keine primäre Reaktion darstellt, sondern erst sekundär durch Umlagerung erfolgt, „so fehlt für die offenbar direkt ver-

Starker Einwand gegen die Hypothese.

laufende Bildung der C-Alkylester aus Na-acetessigester und Jodalkyl noch eine auf Thatsachen fussende Erklärung.“ Doch kann man diesen Resultaten gegenüber wieder den Fall der Cyanursäure stellen, wo die Silbersalze kalt Sauerstoffderivat, schon bei 100° aber N-Äther entstehen lassen![48] Wollte man, — was allerdings vorderhand nach *Claisen* kaum zulässig dünkt, — alle diese Prozesse vom Standpunkt jener Hypothese aus erklären, so wäre die ganze Tautomerie eine Erscheinung, die als additive Eigenschaft, allerdings in sehr geschwächtem Massstabe, in den Derivaten wiederkehrt.[41]

el. leichter ergang von tralen, unbeändigen in e beständi- Produkte.

Es sei gestattet, anhangweise in aller Kürze, auf den in allen den erwähnten Prozessen stattfindenden interessanten Energiewechsel hinzuweisen. Zunächst wird, wie in allen abgeschlossenen Systemen ein Endzustand geringsten Energieinhalts, ein Entropie-Maximum, Zustand grösster Sättigung, erreicht; es entstehen neutrale Produkte, die Urethane. Dieser in der ersten Phase der Reaktion erreichte Zustand ist aber von geringer Beständigkeit; die z. B. schon durch Alcohol leicht zersetzlichen Urethane lagern sich beim Erhitzen unter Energieaufnahme leicht in die sauren, ausserordentlich beständigen C-Derivate um. — *Michael* hat in einer längeren Abhandlung (J. f. p. Ch. 60, 412) auf die weite Verbreitung derartiger Vorgänge hingewiesen. (Übergang von neutralem, aber nicht beständigen Ammonacetat mit 5 wertigem Stickstoff in schwach saures Acetamid; cyansaures oder karbaninsaures Ammon in Harnstoff, Anilinsalze in Anilide u. a. mehr.[41a] *Wislicenus*, der die normal verlaufenden Additions und Substitutionsvorgänge als „Zwangsreaktionen“ von den „freien Reaktionen“ unterscheidet, bei denen der Substituent seinen Platz wählt, unabhängig von dem vom Metall verlassenen — *Wislicenus* äussert sich über denselben Punkt folgendermassen (Ann. 312, 52.) „Man darf hier mit um

Citat von Michael

schauungen Wislicenus.

so grösserem Recht von einem gewissen Zwang reden, als sehr oft dabei weniger begünstigte oder weniger beständige Verbindungen entstehen, die sich sehr leicht z. B. bei Temperaturerhöhung umlagern.“ Oft erfolgt zuerst die „Bildung labiler Äther, in denen die Alkyle nicht die für die Beständigkeit des Moleküls günstigste Lage einnehmen“ ....[42] „Constitutive Einflüsse können zur Geltung kommen, so dass der Zwang überwunden wird, und freie Reaktion eintritt.“ .... „Ob bei einer Umsetzung eine direkte Substitution (Zwangsreaktion) oder eine freie Reaktion stattgefunden hat, wird sich mit Sicherheit namentlich dann entscheiden lassen, wenn sich beide verwirklichen lassen, und die Beständigkeit der isomeren Reaktionsprodukte verglichen werden kann.“ ... „... Die dann (nämlich durch Umlagerung) entstehenden Verbindungen sind beständiger, oder in *Michaels* Ausdrucksweise: das System hat die möglichste Neutralisation der ungesättigten Atome erreicht. Viel leichter wird dieser Zustand während einer Umsetzung unter geeigneten äusseren Bedingungen erreicht d. h. bei einer freien Reaktion.“ Dies Citat sei nur deswegen angeführt, weil die Thatsachen der Phenylcyanatreaktion teils eine interessante Bestätigung sind, teils jenen Sätzen aber auch direkt widersprechen, weil eben die Umlagerungsprodukte hier beständiger, aber nicht „möglichst neutral“ sind.

Die Begriffe „Unbeständigkeit“ u. „Ungesättigtheit.“

Wesentlich also scheint mir zu sein, dass die Begriffe „Ungesättigtsein“ und „Unbeständigsein,“ die oft (so in *Wislicenus* letzten Sätzen) pro miscue gebraucht werden, sich absolut nicht decken, dass vielmehr im Gegenteil oft ein gesättigtes System weil unbeständig, grosse Neigung zeigen kann, durch Energieaufnahme in ein ungesättigtes, aber beständiges überzugehn.

Bedeutung der Cyanatreaktion für die Constitut. Bestimmung?

Eine entscheidende Bedeutung für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper wird man dem Phenyl-

i-cyanat, nach den Ergebnissen dieser Arbeit — die Richtigkeit ihrer Deutung vorausgesetzt — entschieden nicht, oder nur sehr bedingterweise zuerkennen können. Denn wenn es auch mit ausgesprochenen Carbonylkörpern resp. deren α Wasserstoffatomen nicht reagiert (wie z. B. mit Aceton, Acetophenon, aliphat. 1,2 Diketonen, die alle nach Untersuchungen von *Beckmann, Nef* und *Freer* mit metallischem Natrium noch sich verbinden unter Umwandlung in eine Enolform,) wenn es auch ferner, in den realisierten Fällen von Desmotropie, gegen die einheitlich nicht aciden Formen indifferent ist (Dibenzoylmethan, Formylphenylessigester, Acetylangelikalacton,) so ist doch das Ausbleiben der Reaktion noch kein sicheres Kriterium für das Fehlen alkoholischen Hydroxyls, da in vielen beobachteten Fällen, trotz sicher vorhandener COH Gruppe die Reaktion ausbleibt. Andrerseits kann sie eintreten bei Gemischen, die ein labiles Gleichgewicht von vorherrschend Keton mit sehr wenig Enol darstellen, sog. allelotrope Gemische (z. B. Acetessigester, Knorr Ann. 293/100). Die Verhältnisse liegen hier in der That so, wie sie *Wislicenus* (Ann. 291, 199) vermutend charakterisiert hat: „Wenn Enol- und Ketonform beide flüssig und deshalb im homogenen Gemische vorhanden sind, wie dies vielleicht beim Acetessigester, Benzoylessigester etc. der Fall ist so werden“ ... die beiden Formen jedenfalls „in einem Gleichgewichtszustand vorhanden sein, der durch die Verbindung der Enolform mit C_6H_5NCO gestört wird. Bei der langen Dauer der Reaktion wird er sich auf Kosten der Aldoform immer wieder herzustellen vermögen, so dass schliesslich Alles in Reaktion treten kann.“

Die Unsicherheit ist aber noch grösser, denn es reagiert dem Acetessigester völlig analog der freie Malonester, dem in freier Form kaum irgend wer eine

Hydroxylform mehr zuschreibt; es ist ferner auch kein prinzipieller Unterschied bemerkbar zwischen den flüssigen, allelotropen Stoffen, und den festen, denen im Gegensatz zu jenen nach *Knorr* eine bestimmte Constitution zuerkannt werden muss. Sie gehen im Phenylcyanat eben selbst erst in Lösung, und reagieren dann als allelotrope Gemische unter völliger Umwandlung in die eine Form. Über die Mengenverhältnisse des Gleichgewichtszustandes könnte die Reaktion höchstens Anhaltspunkte geben durch Feststellung und Vergleich der zu ihrer Vollendung nötigen Zeit.

Das Phenylcyanat kann also, in diesem Sinne gefasst, in der That umlagernd wirken, und ist daher als eine überscharfe Reaktion zu bezeichnen, geradeso wie die Eisenchlorid-Färbung, die auch infolge von Umlagerung intensiv eintritt bei so geringem Enolgehalt, wie ihn der Acetessigester vermutlich hat (Wisl. Tautom. pag. 243.)

Beide Reaktionen sind darin weniger leistungsfähig, als die Ammoniakreaktion (Einleiten von trocknem NH_3 in die trockne ätherische oder Benzollösung. Niederschlag nur bei echten Säuren X OH, nicht bei ψ Säuren), bei der nach den Worten *Hantzschs* eine Umlagerung in die Hydroxylform „in der Regel nicht durch Ammoniak allein erfolgt, sondern erst bei Anwesenheit von Wasser.“

Experimenteller Teil.

Praktische Versuchsanordnung.

Wo es sich um Einwirkung auf die freien Verbindungen handelt, wurden die Reaktionen durchgehend in dickwandigen, zugeschmolzenen Präparatengläsern angestellt. Wenn die Reaktion in der Kälte träge blieb, so wurde im lauen Wasserbade (40—50°) lange erwärmt. Controllversuche zeigten, dass bei dieser Temperatur gegenüber der gewöhnlichen keine Umlagerung erfolgte. Eventuell wurde die Temperatur auf 100° (kochendes Wasser-Bad) und mehr gesteigert, aber immer ohne Lösungsmittel. Haben doch nach neueren Untersuchungen auch sog. indifferente Solventien bisweilen einen merkbaren Einfluss auf das Constitutionsgleichgewicht. Zudem hat *Goldschmidt* (B. 23, 258) auch eine spaltende Wirkung von Benzol auf eines seiner Phenylcyanat-Condensationsprodukte in der Hitze beobachtet.

Die Reaktion der Natriumverbindungen bereitete lange Zeit hindurch Schwierigkeiten, insofern als die trockenen Salze, wie oben ohne Lösungsmittel der Reaktion unterworfen, häufig nur als Contaktsubstanz wirkten und Polymerisierung des Cyanats veranlassten. *Michael* giebt nur kurz die Ergebnisse seiner Untersuchungen und deren theoretische Deutung; den Mangel einer genauen Vorschrift seiner Arbeitsmethode hat schon *Wislicenus* (Anm. 316, 18) unangenehm bemerkt. Indessen fand

sich an versteckter Stelle (J. f. p. Ch. 35, 450) schliesslich eine Bemerkung, die den Schlüssel zu seinen Versuchen gab. Es heisst da: „Phenylcyanat reagierte heftig mit Na-Malonester. Die alkoholische Lösung geriet fast ins Kochen". In der That zeigte sich, dass, obgleich Alkohol, das im Überschuss angewandte Lösungsmittel, für sich allein leicht und schnell mit Cyanat reagiert, dennoch bei Gegenwart von Na-Salz einer 1,3-Dicarbonyl-Verbindung fast alles Cyanat von diesem verbraucht wird, während fast kein gewöhnliches Urethan gebildet wird. Eine alkoholische Lösung von Natracetessigester giebt fast momentan unter starker Erwärmung einen Niederschlag von Acetylmalonanilidsäure Ester-Na-Verbindung,

$$CH_3CONa = CHCOOC_2H_5 + C_6H_5N=C=O \rightarrow CH_3CONa = C(COOC_2H_5)-CO-NHC_6H_5$$

während dagegen eine freie 1,3-Dicarbonylverbindung bei Gegenwart von Alcohol nicht in Reaktion tritt: Acetylaceton, Alkohol und Phenylcyanat z. B. geben nur Urethan, unverändertes Acetylaceton und keine Spur seines Condensationsproduktes.

Ja man kann, allerdings mit wesentlich schlechteren Ausbeuten, auch in rein wässriger Lösung der Na-Verbindungen (der man zum Zweck besserer Mischung der Flüssigkeiten etwas Aceton zufügt) die betr. Condensationsprodukte erhalten, wenn man sofort andauernd und kräftig schüttelt. Es bildet sich dabei nebenher allerdings immer beträchtlich Diphenylharnstoff.

Bei den Oxymethylen-Verbindungen verhindert die Schwerlöslichkeit der Natriumsalze in Alcohol dessen Verwendung, man kann hier, wie eben beschrieben, in H_2O-Lösung arbeiten, erzielt jedoch bessere Resultate,

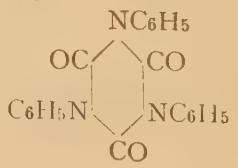
indem man die scharf getrocknete, fein verriebene Substanz mit einer absolut ätherischen Lösung des Cyanats digeriert.

Einwirkung von C_6H_5NCO auf Alcoholat.

Gelegentlich Wiederholung der Michaelschen Versuche wurde versucht — namentlich in Hinsicht auf des Autors theoretische Erklärung vom Reaktionsmechanismus, ob überhaupt die Alcoholate sich analog den freien Alcoholen an Phenylcyanat addieren, oder ob ihre Einwirkung verschieden ist.

Da Kaliumäthylat, dem Natriumäthylat gegenüber, den Vorteil der Ätherlöslichkeit bietet, so wurde das Kalium in einem Überschuss trocknen Äthers, der die theoretische Menge Alcohol enthielt, gelöst, und allmählich tropfenweis Phenylcyanat hinzugegeben. Die Reaktion tritt sehr heftig ein, unter schussartigem Knattern, trotz sehr starker Kühlung von aussen. Der Geruch des Cyanats schwand sehr schnell, auch als längst die theoretische Menge hinzugefügt war.

Die Flüssigkeit beginnt gelinde zu sieden und erstarrt alsdann. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Thon ergab der abfiltrierte Äther, sowie ein Waschauszug mit derselben Flüssigkeit sehr wenig gewöhnliches Urethan (S. P. 51^0) beim Verdunsten. Der Hauptanteil blieb als unlöslich in Äther zurück, und wurde durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als das tripolymere Cyanat, oder Triphenyl-i-cyanurat erkannt. Aus Chloroform, in dem es sich schon in der Kälte spielend löst, scheidet es sich aus in vorzüglichen, dicken Krystallen. (S. P. 275^0).



Wiederholung des Versuchs mit Natriumäthylat ergab dasselbe Resultat, doch war die erhaltene Menge Urethan beträchtlich grösser.

Nebenbei sei bemerkt, dass dasselbe Polymerisationsprodukt auch aus reinem wasserfreien Aceton und Phenylcyanat erhalten wird. Ein Gemisch molekularer Mengen beider Körper zeigt schon nach 3 Stunden in der Kälte feine Nadelausscheidung, und war nach weiteren drei Stunden zur Hälfte erstarrt zu allmählich dicht sich zusammenschliessenden, wohlausgebildeten Krystallen. Der durch Umkrystallisieren aus viel Alcohol gereinigte Rückstand zeigte ganz das Verhalten des oben erwähnten Polymeren. (Ein Additionsprodukt an Aceton in seiner ψ-Form $CH_2 = COH—CH_3$ war nicht in Spuren aufzufinden.)

Oxymethylen-Verbindungen

existieren von zweierlei Art

1. $HCOH = CH—CO \cdot R$
2. $HCOH = CR—CO \cdot R$.

Beim Typus 1 ist das Studium erschwert durch die grosse Neigung der freien Verdindungen zur Polymerisierung (Formylessigester zu Formylglutaconsäureester oder zu Trimesinsäureester *Wislicenus* A. 316, 18) Formylaceton oder Acetessigaldehyd zu Triacetylbenzol etc.) Verbindungen vom Typus 2 sind dagegen unzersetzt destillierbar. Von Klasse 1 verwandte ich, nachdem Versuche mit dem freien Formylessigester dauernd missglückt waren, das

Oxymethylenacetophenon

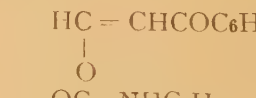
$HCOH = CHCOC_6H_5$.

(Benzoylaldehyd).

Die Darstellung des Präparats nach *Claisen* Ber. 20, 2191 wurde etwas variiert durch Verwendung des

käuflich ganz rein erhältlichen (übrigens schon von *Claisen* Ann. 281, 329 empfohlenen) Amylformiats zur Condensation mit Acetophenon. Durch Zusatz von Äther kann man aus der alkoholischen Mutterlauge noch weitere Mengen der weissen Na-Verbindung des Benzoylaldehyds fällen, und die Ausbeute wesentlich verbessern.

Suspendiert man die einem Molekül entsprechende Menge der Na-Verbindung in Wasser, säuert mit dil. Schwefelsäure an, extrahiert mit Äther und fügt noch vor dem völligen Abdunsten desselben (im Heiss-Luft-Bade) die auf angewandtes Natriumsalz berechnete Quantität Cyanat (1 + 1 Mol.) hinzu, und lässt unverstopft im Exsikkator stehen, so tritt nach einiger Zeit, bisweilen erst nach Verlauf einer Stunde und länger, Reaktion ein, die, wenn noch hinreichend Äther vorhanden, langsam und allmählich fortschreitet, andernfalls schnell und mehr oder minder stürmisch verläuft, ein Sieden des Äthers herbeiführt und gleichzeitiges Spritzen der Reaktionsmasse. Ist der furchtbare Geruch des Phenylcyanats verschwunden, so wird das Produkt abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. (Bisweilen war die ganze Masse breiig und schlecht abzusaugen; dann wurde direkt mit Benzol ausgekocht, wobei stets eine beträchtliche Menge Diphenylharnstoff zurückblieb.) Die zuerst ausfallenden gelblichen Krystallnadeln, werden beim Waschen mit Äther rein weiss und zeigen den Schmelzpunkt 123—25°. Die Analyse ergab die für das Condensationsprodukt



0.0988 A. Sbst.: 4.9 ccm N (15°; 724 mm)
0.1035 A. S.: 0.2742 CO_2; 0.0472 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$: C 71.91; H 4.869; N 5.24 %
gefunden: 72.25; 5.062 5.52.

Daneben wurde bisweilen in überwiegender Menge (um so mehr, je heftiger die Reaktion verlaufen war) ein aus Benzol durch Ligroinzusatz in reichlicher Menge ausfallendes Produkt beobachtet, welches durch Umkrystallisieren aus chloroformhaltigem Ligroin in Form schwefel- bis kanariengelber Nadeln vom Schmelzpunkt 138—140° erhalten wurde.

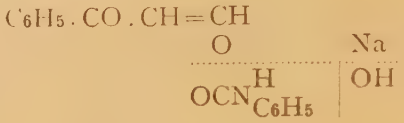
Die Analysenzahlen stimmen auf das Anilid des Formylacetophenons $C_6H_5NH-CH=CHCOC_6H_5$, welches nach *Claisen* aus salzsaurem Anilin und Formylacetophenon-Natrium beim Zusammenbringen der kalten wässrigen Lösungen momentan als gelbes Krystallgemenge vom Schmelzpunkt 141° ausfällt.

0.1243 A. S.: 0.3671 CO_2; 0.0673 H_2O.
0.09696 A. S.: 5.4 ccm N (12°; 710 mm)
$C_{15}H_{13}NO$ Ber. C 80.71; H 5.83; N 6.27 %
gefd. 80.52; 6.01; 6.17.

Ein auf solche Weise dargestelltes Präparat zeigte sich identisch mit dem erhaltenen Körper, bei einer Mischprobe blieb der Schmelzpunkt konstant.

Das Hauptprodukt (vom S. P. 123°) zeigt die einer urethanartigen Constitution entsprechenden Eigenschaften. Während die freie Verbindung, das Formylacetophenon in alkoholischer Lösung sich mit $FeCl_3$ momentan blutrot färbt, mit Kupferacetat ein lichtgrünes Kupfersalz giebt, so ist das Condensationsprodukt indifferent gegen $FeCl_3$, giebt kein Kupfersalz mehr, ist unlöslich in Natronlauge auch bei gelindem Erwärmen, aus dem klaren Filtrat fällt durch Ansäuern nichts aus. Es ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, sowie in den Alcoholen, schon in der Kälte leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, beim Erwärmen auch leicht in Äther, unlöslich in Ligroin.

Durch wässriges Alkali bei anhaltendem Schütteln im Scheidetrichter unter Zusatz von Äther wird es bald gespalten, der Äther nimmt den Geruch des i-Cyanats an, Formylacetophenon bleibt als Natronsalz in Lösung: die Hauptmenge Cyanat geht mit Wasser in Diphenylharnstoff über.



Von den Körpern vom Typus 2 (siehe oben) ist wohl der bestuntersuchte der von *Wislicenus* in zwei Abhandlungen (Ann. 291, 198 und 312, 34) ausführlich beschriebene

Formylphenylessigester

$$HC(OH) = C(C_6H_5) - COOC_2H_5.$$

Wir finden an jener Stelle auch ein Einwirkungsprodukt von Phenylcyanat beschrieben vom Schmelzpunkt 116°. Es galt auch dieses hinsichtlich seiner Constitution zu prüfen. Von vornherein ist ja hier bei Annahme einer Oxymethylenformel eine den anderen Fällen (Acetessigster etc.) analoge Bildung eines C-Derivates aus Mangel an Wasserstoff ausgeschlossen

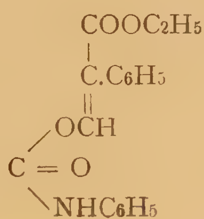
vgl. dagegen

$$HCOH = C(C_6H_5) - COOC_2H_5.$$

Ein bei Annahme einer Formylformel mögliches entsprechendes C-Derivat würde kein doppelt gebundenes OH mehr enthalten, keine sauren Eigenschaften mehr zeigen (oder nur sehr geringe am Stickstoff haftende) keine $FeCl_3$-Reaktion mehr geben u. s. w.

$$
\begin{array}{l}
HCO-\underset{\displaystyle OCNHC_6H_5.}{\underset{|}{C}}(C_6H_5)-COOC_2H_5
\end{array}
$$

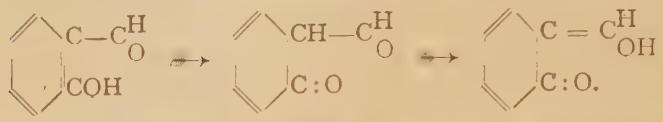
Die durch zweistündiges Erwärmen im Wasserbad bewirkte Verseifung mit der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis ergab nun neben Phenylurethan die in charakteristischen Blättern (S. P. 77⁰) krystallisierende Phenylessigsäure. Der Verlauf der Reaktion stimmt mit der Constitution eines O-Derivates, [denn aus dem C-Derivat, von dem mit alkoholischem Kali eine so leichte Spaltung auch kaum zu erwarten wäre, sollte man neben ameisensaurem Salz ein Monoanilid einer phenylierten Malonsäure erwarten]:



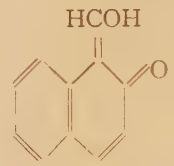
Auf dem Wege über die Salze gelang es nur einmal (aus dem Kupfersalz) einen nach mehrfachem Umkrystallisieren scharf bei 154—55⁰ schmelzenden Körper in Form weisser Nadeln zu erhalten, der mit Kupferacetat eine Fällung zeigte, Eisenchlorid aber nicht färbte, und dessen Identität mit einem C-Derivat obiger Constitution wegen seiner geringen Menge nicht festgestellt werden konnte.[18]) (Vielleicht ein Anilid des Esters?)

Es scheint nicht unmöglich, dass wie jedes Phenol geringe Anzeichen einer tautomeren Ketonform zeigt, so auch der

eventuell als Oxymethylen-Verbindung reagieren könnte.



Allerdings ist nach *Claisen* (Anm. 281, 323) Salicylaldehyd im Unterschied von Oxymethylen-Verbindungen (z. B. auch Oxym. Campher) nicht mit Alcohol und Salzsäure esterificierbar, aber von dem homologen β-Naphtolaldehyd z. B. teilt *G. Kauffmann* (Ber. 16, 686) mit, dass er oxydiert wird zu β-Naphtochinon, woraus geschlossen werden kann, dass er wie eine Oxymethylen-Verbindung sich verhält



(vgl. *Claisen* A. 281, 346 und *Pechmann* Ber. 25, 1776).

Nun hat Snape (Ber. 18, 2428 ff.) ein derartiges Condensationsprodukt mit Phenylcyanat herzustellen versucht; aus der erhaltenen, braunen Krystallmasse (bei Anwendung höherer Temperaturen) aber durch Umkrystallisieren aus dil. Acohol einen Körper vom S. P. 227° (also nahe bei Diphenylharnstoff 234°) isoliert, dessen Analyse verkehrte Zahlen ergab. — Bringt man gleiche Moleküle der beiden Körper zusammen, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt bald sehr merkliche Erwärmung ein, die Masse färbt sich urin-, bei gelindem Erwärmen im Wasserbade bernsteingelb, und bildet schon nach 1 Stunde eine gestehende Gelatine. Lässt man ruhig in der Kälte stehen, so bilden sich in der scheinbar harten Masse Bläschen von Nagelkopfgrösse, die immer zahlreicher werden und sehr langsam an die Oberfläche des scheinbar festen Reaktionsgemisches steigen. Erwärmt man anstatt dessen im Wasserbade, so erfolgt scheinbar die gleiche Reaktion viel schneller, es bildet sich ein beträchtlicher, kleinblasiger Schaum der die ganze Masse auftreibt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar, der stechende Geruch verschwunden, der Rohrinhalt hart wie

Kirschgummi. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden zwei Produkte isoliert zu ungefähr gleichen Teilen (S. P. 132° und 193° beide rein weiss, $FeCl_3$ nicht färbend.

Die weitere Untersuchung steht noch aus.[19])

Ausser den Urethanabkömmlingen sind die sog. Formyl-Verbindungen im Stande C-Additionsprodukte mit Phenylcyanat zu geben, wenn man ihre Natriumsalze in Reaktion bringt.

$$\begin{array}{c} HCONa = CH-COOC_2H_5 \\ O:C:NC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HCONa = C-COOC_2H_5 \\ | \\ O:CN\begin{matrix}H \\ C_6H_5.\end{matrix} \end{array}$$

Schon *Michael* erwähnt in der oben citierten Abhandlung kurz, dass wie Acetessigester, auch Formylessigester in Form seiner Na-Verbindung unter C-Bindung reagiere, „was durch die Anwesenheit von Formyl im Condensationsprodukt bewiesen wird". Nach vielfach fehlgeschlagenen Versuchen in Lösung, gelang es durch Einwirkung von stark mit Äther verdünntem Cyanat auf eine ätherische Suspension der Salze bei langer Einwirkung in der Kälte die gewünschten Verbindungen zu erhalten.

Natrium-Formylessigester

$$HC(ONa) = CH-COOC_2H_5.$$

Nach *Pechmann* (Ber. 21, 1146) durch Condensation von Ameisenester mit Essigester dargestelltes und im Vacuum über Schwefelsäure gut getrocknetes Na-Salz des Formylessigesters wurde mit der molekularen Menge C_6H_5NCO (zweckmässig unter Zusatz von etwas trocknem Äther) unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis nach Verlauf mehrerer Tage (bisweilen auch Wochen) der Geruch nach Isocyanat verschwunden war. Das nach

Verdunsten des Äthers staubtrockene, schwach gelblich gefärbte Reaktionsprodukt erwies sich im Gegensatz zum Na-Formylessigester als sehr schwer löslich in Wasser. Beim Durchschütteln mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wurde es unter Abscheidung eines zunächst öligen, bald krystallinisch erstarrenden Produktes zersetzt. Aus diesem lässt sich durch Ausziehen mit wenig Äther, besser noch durch Ausschütteln mit etwa 5 %iger wässriger Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung mit dil. Schwefelsäure der bereits von *Michael* kurz beschriebene Oxymethylenmalonanilidsäureäthylester isolieren.

$$HC(OH) = C \begin{cases} COOC_2H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$$

Durch Umkrystallisieren aus Methylalcohol wurde er in oft centimeterlangen, dünnen, farblosen Prismen (S.P. 51—52°) erhalten.

0.2723 a. S: 0.6127 CO_2; 0.1333 H_2O.

$C_{12}H_{13}O_4N$: Ber. C 61.276; H 5.532 %

gefd. 61.36 5.439

Der Ester ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; schwerer in Alcohol, der erst in der Wärme reichlich löst. Die alcoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt und rötet blaues Lacmuspapier intensiv. Von wässriger Kalilauge und kohlensaurem Kali wird er leicht gelöst, von Kaliumacetatlösung dagegen nur spurenweise aufgenommen. Das Natriumsalz ist im Gegensatz zum Kaliumsalz so schwer löslich, dass es selbst bei Behandlung des Esters mit etwa 1/5 Normal NaOH als weisser krystalliner Niederschlag abgeschieden wird. — Mit Kalilauge ist der Ester in wässrig-alcoholischer Lösung (Ind. Phenolphtalein) scharf titrierbar: 0.1012 g erforderten zum Eintritt des Farbenumschlags 4.3 ccm 1/10 norm. KOH (berechnet

4.304 ccm). Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt Calcium- und Baryumsalz, ebenso Salze von Schwermetallen schwerlösliche Niederschläge. Das Kupfersalz (auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Kupferacetatlösung darstellbar) wurde als graugrünes Krystallpulver erhalten, schwerlöslich in Alcohol und Äther.

Die Constitution wurde bewiesen durch Spaltung mit Alkali. Eine Lösung des Esters in der berechneten Menge Normal-Kalilauge (2 Mol.) (man titriert am besten, wie oben, und fügt noch einmal die verbrauchte Anzahl ccm hinzu) war nach $^3/_4$stündigem Kochen fast völlig zersetzt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren von einer geringen pulverförmigen Ausscheidung wurde angesäuert, wobei eine geringe milchige Trübung die Anwesenheit geringer unverseifter Anteile anzeigte. (Abfiltriert: Rötung mit $FeCl_3$.) Durch Ausäthern liess sich der Lösung entziehen Malonanilsäure, umkrystallisiert aus wenig Wasser bei 130—31° schmelzend.

Die Spaltung war also nach der Gleichung erfolgt:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \diagup \\ C = CHOH \\ \diagdown \\ CONHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,KOH = HCOOK + \begin{matrix} COOK \\ CH_2 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Na-oxymethylenacetophenon.

$$CHONa = CH - COC_6H_5$$

Das analog wie beim Na-Formylessigester durch mehrwöchentliche Einwirkung von C_6H_5NCO (1 Mol.) auf Vacuum-trockenes Salz des Oxymethylenacetophenons

als staubtrockenes Pulver erhaltene Produkt wurde in Wasser aufgenommen, und von einer geringen Menge nicht löslicher Nebenprodukte (Triphenyl tri-i-cyanat) durch Filtrieren und Ausäthern getrennt. Aus der wässrigen Lösung fällte Schwefelsäure ein zunächst öliges, schnell erstarrendes Produkt, das durch Absaugen oder Aufnehmen in Äther isoliert wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alcohol wurden farblose Krystalle vom Sch. P. 93—94° erhalten, deren Analyse auf Oxymethylenbenzoylessiganilid stimmende Zahlen gab.

$$HC(OH) = C\begin{matrix} CO-NHC_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{matrix}$$

0.1051 a. S.: 0.2762 CO_2; 0.0443 H_2O
0.1469 a. S.: 7 ccm N (11°, 714 mm.)

$C_{16}H_{13}NO_3$: Ber. C 71.91; H 4.869; N 5.24 %
gefd. 71.72 4.686 5.33

Das Produkt ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Ligroin; ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Alcohol. Die alcoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunrot gefärbt, und rötet blaues Lakmuspapier intensiv. Von wässeriger Alkalilauge, Alkalicarbonat, sowie Bikarbonat (Einleiten von Kohlendioxyd in die Karbonatlösung bewirkt nur spurenweise Ausscheidung, während Essigsäure sofort eine dicke Fällung herbeiführt) wird es leicht zu farbloser Lösung aufgenommen, in überschüssiger Alkaliacetatlösung geht es nur spurenweis in Lösung.

Mit verdünnter Alkalilauge ist das Condensationsprodukt unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator scharf titrierbar: 0.1310 g erforderten zum Eintritt des Farbenumschlags 4.9 ccm 1/10 Normal-Natronlauge (berechnet 4.905 ccm). Das Natriumsalz ist viel

leichter löslich, als das des Oxymethylenmalonanilidsäureesters; das als lichtgrüner Niederschlag durch Fällen der neutralen Natriumsalzlösung oder direkt durch Schütteln der ätherischen Lösung des freien Esters mit Kupferacetat erhältliche Kupfersalz ist ziemlich leicht löslich in Alcohol und Äther.

Die Constitution wurde auch hier durch Spaltung mit Alkali bewiesen. Dabei zeigte sich, dass das Condensationsprodukt selbst beim Kochen mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ Normal Alkali ausserordentlich beständig ist, so dass nach etwa einstündigem Kochen noch ein grosser Teil unverändert geblieben war. Erst nach etwa zwei- bis dreistündigem Kochen, während dessen die Lösung allmählich ein Öl abscheidet, war die Spaltung annähernd vollständig. Der erkalteten Mischung entzog Äther einen nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 109° schmelzenden, durch Eisenchlorid-Reaktion und Mischprobe mit einem anderweitig erhaltenen, analysierten Präparat, als Benzoylessiganilid identificierten Körper, während sich in der Lauge neben geringen Mengen unveränderten Esters Ameisensäure (durch Reduktion von Silbernitrat beim Kochen) nachweisen liess. Die Spaltung war also nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$C\begin{cases} COC_6H_5 \\ CHONa \\ CONHC_6H_5 \end{cases} + H_2O = \begin{matrix} COC_6H_5 \\ CH_2 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix} + HCOONa.$$

Nächst den Oxymethylen-Verbindungen wäre die grosse Klasse der 1,3 Dicarbonylkörper offener Kette vom Typus des Acetessigesters zu besprechen. Sie geben, soweit untersucht, als Natriumsalze in Alcohol-Lösung, sowie in freier Form ohne Lösungsmittel mit Phenylcyanat zusammengebracht C-Derivate, und zwar ausschliesslich.

Den Acetylmalonanilidsäureester (aus Acetessigester und Phenylcyanat) hat *Dieckmann* Ber. 33 ausführlich beschrieben.

Malonester.

$COOC_2H_5.CH_2.COOC_2H_5$.

Erwärmt man gleichmolekulare Mengen frisch destillierten Malonesters und Phenylcyanat im Einschlussrohr auf 40—50°, so beginnt bereits nach wenigen Minuten die Reaktion unter Abscheidung feiner Nädelchen und schreitet langsam bis zu völligem Erstarren fort. Unter den verschiedenen Versuchsproben zeigte sich merkwürdige Ungleichheit; während eine z. B. nach einwöchentlichem Erwärmen nur halb erstarrt war, eine andere nur dickflüssig wurde und klar blieb (auch durch „Impfen" nicht zum Krystallisieren angeregt werden konnte) war bei einer dritten nach zweistündigem Stehn in der Kälte die Reaktion beendet, bei einer vierten unter völlig gleichen Bedingungen zu gleicher Zeit angesetzten erst nach 6 Stunden.

Nach Wegwaschen des Cyanatüberschusses mit Ligroin wurde in Äther aufgenommen, mit kalter Natronlauge (5 %) oder Sodalösung bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt, angesäuert, ausgeäthert und der Rückstand aus Alcohol umkrystallisiert. (Beim Ausziehen mit Alkali zeigte sich bei diesem, wie bei mehreren noch der folgenden Condensationsprodukte, dass wenn man Natronlauge nimmt, die nach starkem Schütteln abgehobene und filtrierte alkalische klare Lösung sich nach wenigen Augenblicken wieder trübt,[15]) (Dissoziation? — Übersättigungserscheinung der Natrium Verbindung?) Bei Verwendung von Kalilauge wird dieser Übelstand vermieden. —

Analyse: 0.1346 a S.: 0.2976 CO_2; 0.0738 H_2O
0.2296 a S.: 12 ccm N (12°; 709.5 mm)

$C_{14}H_{17}NO_5$: Ber. C 60.21; H 6.09; N 5.02%
gefd. 60.32; 6.09; 5.48

Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist kein Carbanilsäure-Ester, sondern identisch mit dem von *Michael* aus der Natriumverbindung erhaltenen isomeren Methenyltricarbonsaureanilidester (S. P. 124°) oder kürzer „Carbanilidomalonester", wie unzweifelhaft hervorgeht aus der Spaltung mit Alkali (2 Mol.), wobei Alkalicarbonat, Alcohol und malonanilidsaures Salz entstehen. Werden 0.3 g mit 2 ccm. Normal Natronlauge in entsprechender Verdünnung im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, danach noch eine gute Stunde unter zeitweiligem Ergänzen verdampfenden Wassers, entfernt man dann unverseifte Anteile durch Durchschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Äther, säuert an und extrahirt mit Äther, so bleibt aus diesem ein roh bei 127°, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser etwas höher (130°) schmelzender Rückstand, der im Schmelzfluss CO_2 entwickelt unter Bildung des bei 112° schmelzenden Acetanilids: Malonanilidsäure.

Vor den anderen erhaltenen Condensationsprodukten ist diese Verbindung ausgezeichnet durch geringe Löslichkeit in Äther, die sie nur teilt mit dem des Dibenzoylmethans. Sie löst sich dagegen leicht in Essigäther, spielend in Methylal, reinem absoluten Aceton, Eisessig, in den Alcoholen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Xylol erst beim Kochen) gut auch in heissem hochsiedendem Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, schliesslich auch in kochendem Wasser.

Deutlich saure Eigenschaften zeigt der Körper in seiner Löslichkeit in kalter Natronlauge (5%) und in Sodalösung, wobei zu bemerken ist, dass die trockne, krystallisierte Verbindung von der wässrigen Lauge nur äusserst langsam angegriffen wird. Beim[46]) Durchschütteln der ätherischen oder Benzol-Lösung aber mit Alkali geht

sie bald völlig in dieses über und kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure unverändert wieder abgeschieden werden. — Im Unterschied vom Malonester selbst, der indifferent gegen Eisenchlorid ist, färbt sich das Condensationsprodukt ebenso wie Methenyltricarbonester in alkoholischer Lösung damit kirschrot, eine Färbung, die allerdings nicht sofort eintritt, sondern deutlich wahrnehmbare Zeit zur Entstehung und Vertiefung braucht. In absolut ätherischer Lösung tritt eine Färbung überhaupt nicht ein. Mit alkoholischem Kupferacetat fällt ein in Alkohol schwer lösliches Kupfersalz aus. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die trockene ätherische Lösung (nach *Hantzsch*) entsteht eine Gelbfärbung, aber kein Niederschlag.

Acetylaceton

$CH_3COCH_2COCH_3$

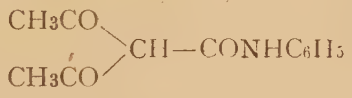
zeigt von allen untersuchten Verbindungen die glatteste Reaktion; beim Mischen molekularer Mengen erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich und nach wenigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung von Nadeln, um sehr schnell bis zu völligem Erstarren fortzuschreiten. (Auch hier blieb ohne ersichtlichen Grund die Reaktion einmal ganz aus, ein ander Mal ging sie nicht ganz zu Ende.)

Da Acetyl saurer ist als Carbäthoxyl, so ist die zunehmende Leichtigkeit des Eintritts der Reaktion

Malonester ⇝ Acetessigester ⇝ Acetylaceton

in Übereinstimmung mit der *Claisen*schen Regel, dass die Hydroxylform (die den Eintritt der Phenylcyanatreaktion zu bedingen scheint) umso mehr begünstigt ist, je zahlreicher und saurer die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Reste sind (vgl. dagegen andere stark saure Verbindungen, theor. Teil: „Reaktionshinderungen“).

Die Reaktionsmasse kann wie oben durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure gereinigt werden, doch erreicht man denselben Zweck viel schneller und da Alkali doch auch schon in der Kälte allerdings wohl nur in geringer Weise spaltend wirken kann, mit besserer Ausbeute durch wiederholtes Umkrystallisieren, und zwar empfiehlt es sich indifferente Lösungmittel wie Benzol anzuwenden, da z. B. aus Alkohol, der nicht ganz absolut wasserfrei, schon geringe Zersetzungen eintreten, die die Analysenzahlen wenig beeinträchtigen, aber den Schmelzpunkt merklich herabdrücken. Man erhält das Bisacetessiganilid



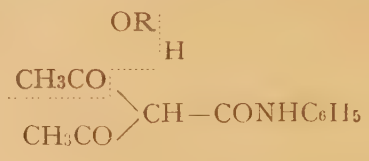
aus Benzol in Krystallen vom S. P. 118°, aus Alkohol 123°. Titration: 0.1533 g A. S. verbrauchten zur Neutralisation (Indikat. Phenolphtalein) 6.8 ccm KOH 1/10 n. (berechnet 7 ccm). Analyse:

A. S. = 0.1704; gefd. CO_2 0.4159; gefd. H_2O 0.0919
A. S. = 0.0986; v = 5.6 ccm N

Berechn. für $C_{12}H_{13}O_3N$	gefund.
% C 65.753	66.58
% H 5.936	5.994
% N 6.392	6.25

Löslichkeitstabelle: leicht schon kalt in Benzol oder Toluol, in heissem Xylol, auch in viel heissem Ligroin (nieder siedend) in weniger hoch siedendem. Löslich in Äthyl-, Methyl-Alkohol, Äther, Essigäther, Methylal. Sehr leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Schwefelkohlenstoff. In der Kälte schon in Aceton und Eisessig, aus welch letzterer Lösung es durch Wasser nicht gefällt wird, da es sich auch in Wasser etwas, in heissem relativ leicht löst. Als starke Säure charakteri-

siert es seine Löslichkeit in Sodalösung; mit Kupferacetat entsteht ein weissgrünes, schwerlösliches Kupfersalz. Eisenchlorid färbt in alkoholischer Lösung ebenso wie das Acetyl-Aceton selbst (kirschrot). Obgleich wie oben bemerkt, aus Alkohol umkrystallisiert ein unreineres Präparat erhalten wurde — nach ½ Jahr Aufbewahren in verschlossenem Gefäss hatte sich ein Teil desselben rersetzt und roch stark nach Essigsäure, so tritt doch estz nach sechsstündigem Kochen mit Alkohol durchgreifende Spaltung ein; man erhält dann durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser Acetessiganilid (S. P. 85°)

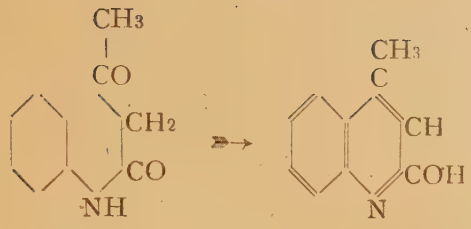


Dementsprechend verläuft auch die Spaltung mit Alkali: Werden 2.2 g Condensations-Produkt mit knapp 10 ccm Normal Alkali ½ Std. auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht in der Kälte stehn gelassen, so krystallisieren lange Nadeln aus (aus der Mutterlauge durch Ausäthern noch mehr gewinnbar), die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von Kohle den S. P. 86° haben, und in alkoholischer Lösung Eisenchlorid grün färben.[20]) Dass Acetessiganilid vorlag, wurde durch die Analyse bestätigt.

A. S. 0.1893 v = 13.6 ccm N (11° u. 725 mm)

Der Formel $C_{10}H_{11}O_2N$ entspricht theor. 7.91 % N
gefunden 8.166

Durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure (nach *Knorr* Ann. 236, 83) liess sich dieses Acetessiganilid in das entsprechende Carbostyrilderivat, das Oxylepidin über-



führen; 0.5 Anilid mit 3 ccm conc. Schwefelsäure im Wasserbad kurze Zeit erwärmt, mit Wasser verdünnt, vorsichtig neutralisiert und ausgeäthert hinterlässt das Oxylepidin nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 219 schmelzend, nach Reinigung durch Überführen in das schwer lösliche Hydrochlorat (Erwärmen mit conc. Salzsäure) und Zerlegen desselben durch Waschen mit Wasser bei $222-23^0$.

Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung (nach *Hantzsch*) entsteht auch bei $^1/_2$stündigem Einleiten keine Spur von Niederschlag, während Acetylaceton selbst fast momentan gefällt wird. Beim Verdunsten der stark ammoniakalischen Ätherlösung hinterbleibt nicht das ursprüngliche Condensationsprodukt sondern als Spaltungsprodukt desselben Acetessiganilid S. P. 86^0.

Benzoylaceton.

$C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

Das Präparat wurde nach Claisen, Ann. 291, 51 dargestellt.

Beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen Benzoylaceton und Phenylcyanat tritt langsam allmähliche Lösung ein, schneller verläuft die Reaktion beim Erwärmen auf 40^0, bei welcher Temperatur schon nach 10—15 Minuten alles gelöst ist, und beim Abkühlen gleichmässig zu Krystallen erstarrt.

Auch hier zeigte sich wieder die mehrfach schon erwähnte Ungleichheit verschiedener Proben unter sonst ganz gleichen Bedingungen; so war eine Probe nach $2^1/_2$ stündigem Erwärmen, in Eis noch nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Man kann nach Entfernung des Cyanatüberschusses aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, auch die Benzollösung mit Ligroin fällen, doch schien am besten geeignet reiner Schwefelkohlenstoff. Man erhält daraus ein völlig weisses mikrokrystallines Pulver, das aber sehr hart auf dem Filter zusammenbackt und hartnäckig Lösungmittel zurückhält. Es empfiehlt sich, es vorsichtig wieder auf Thon zu zerdrücken und bis zu völligem Schwinden des Schwefelkohlenstoff-Geruchs mit Ligroin zu waschen. Der so gereinigte Körper schmilzt bei 112^0 und ist in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich (Essigäther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Eisessig u. a.). Ausserdem auch in viel heissem Wasser, in kalter Natronlauge von 5% und in Sodalösung. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung kirschrot.

Ein aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt ergab zu hohen Kohlenstoffgehalt (74 statt 72) und zeigte, kenntlich an blauvioletter Eisenreaktion, einen Gehalt von durch Spaltung entstandenen Benzoylessiganilid.

Analyse des Körpers aus Schwefelkohlenstoff gab richtige Werte:

A. S. 0.1220 gfd. CO_2 0.3285 gfd. H_2O 0.0639
A. S. 0.1277 gfd. N 5,5 ccm (12^0; 727.5 mm)

Ber. für $C_{17}H_{15}NO_3$
% C 72.59 % H 5.338 % N 4.982
gfd. „ „ 73.43 „ „ 5.81 „ „ 4.891

A. S. 0.1366 gfd. CO_2 0.3648 gfd. H_2O 0.0658
gfd. % C 72.83 % H 5.355

Seine Konstitution als Kohlenstoffderivat

$$\begin{array}{l} C_6H_5COH = C-CO-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad O:CN\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5} \end{array}$$

ergab sich durch die Spaltung mit Alkali. Beim Erwärmen mit der 1 Mol. KOH entsprechenden Menge 2,6 %iger alkoholischer Kalilauge, färbt sich die Flüssigkeit momentan grün, später heller, gelb. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der Alkohol verdunstet: es hinterblieb eine salbenartige Masse, nicht abpressbar auf Thon, mit Eisensalz blaugrüne Farbreaktion zeigend, schlecht löslich in Benzol, besser in heissem Wasser. Zweimal daraus umkrystallisiert zeigte es den S. P. 109^0. Die Identität des entstandenen Benzoylessiganilids wurde durch Analyse bestätigt.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$

	% C 75.31	% H 5.439
A. S. 0.0887	gfd. CO_2 0.2459	gfd. H_2O 0.0445
	gfd. % C 75.42	% H 5.574

Es ist also gemäss der von *Claisen* Ann. 277/104 gegebenen Regel, dass bei Verbindungen die Acetyl und Benzoyl am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, vorwiegend die Acetylgruppe abgespalten wird, auch hier die Reaktion verlaufen. Ein schwacher, aber deutlicher Geruch des Rückstandes nach Benzoesäure lässt vielleicht auf eine in geringen Maasse stattfindende Spaltung schliessen, die im andern Sinn verläuft unter Bildung von Acetessiganilid.

Auch durch sechstündiges Kochen mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols konnte der Körper gespalten werden in Phenylurethan und Benzoylaceton zurück.

Benzoylessigester.

$$C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

reagiert ebenfalls glatt mit i-Cyanat unter Bildung des Benzoylmalonanilidesters.

$$\begin{array}{c} C_6H_5COH = C-COOC_2H_5 \\ | \\ OCNHC_6H_5 \end{array}$$

Gleichgiltig ob man die Reaktion bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur (50 - 60°) vor sich gehen lässt, beginnt die erste Abscheidung von Krystallnadeln nach ungefähr 2 Stunden, um dann allerdings in der Kälte langsamer fortzuschreiten (mehrere Tage) als im lauen Wasserbade (12 Stunden). Aus Benzol krystallisiert das Produkt schlecht, besser aus Alkohol. Die ausfallenden Nadeln schmelzen bei 142—43°, färben Eisenchlorid momentan braunrot, und sind löslich in kalter verdünnter Natronlauge und auch in Soda (wenigstens geht es aus ätherischer Lösung beim Durchschütteln mit Soda in diese über. Die festen Krystalle lösen sich dagegen auch bei langem Schütteln so gut wie nicht.)

Ber. für $C_{18}H_{17}O_4N$: % C 69.45 % H 5.466 % N 4.515
A. S. 0.1145 gfd. CO_2 0.2924 gfd. H_2O 0.0569
entsprechd. % C 69.63 % H 5.520
A. S. 0.1268 gfd. N 5.6 ccm (22°; 726 mm)
entsprechd. % N 4.774.

Löslichkeitstabelle: In der Kälte leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther. In der Wärme leicht in Toluol, Xylol, hochsiedd. Ligroin, den Alkoholen, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schliesslich auch etwas, allerdings wenig in heissem Wasser.

Beim Spalten mit der 2 Mol. NaOH entsprechenden Menge wässeriger Natronlauge entstand Benzoesäure

(S. P. 120°; charakterisiert durch Bildung des Methylesters) Acetanilid und Kohlendioxyd. Fügt man nur 1 Mol NaOH hinzu, so erhält man beim Ausäthern des alkalischen Gemenges einen geringen, aromatisch riechenden, öligen Rückstand, in dem aber Benzoylessiganilid auch nicht in Spuren durch Eisenreaktion nachweisbar war. Dagegen wurde nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung, die schon oben erwähnte Malonanilidsäure (S. P. 128—31°) die beim Schmelzen in Acetanilid übergeht, isoliert.

Verseifung mit methylalkoholischem Kali lieferte Benzoesäureester und malonanilsaures Kali und nicht, wie erwartet, Malonanilsäure und benzoesaures Salz.

Beim Erhitzen mit überschüssigem absoluten Alkohol im Einschlussrohr auf 150° während zwei Stunden war völlige Spaltung eingetreten. Nach dem Abdunsten des Alkohols oder bei Verdünnen mit viel Wasser und Ausäthern fand sich in dem stark nach Benzoeester riechenden Rückstande keine Spur des ursprünglichen Produkts mehr vor.

Dieselbe Spaltung, wenn auch nicht quantitativ, tritt schon bei 4—5 stündigem Kochen mit Alkohol ein. Mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und diesen mit Soda durchschüttelt, erhält man einen Teil des Ausgangsmaterials unverändert wieder, während der sodaunlösliche Anteil bei allmählichem Verdunsten des Äthers und Benzoeesters an der Luft sehr allmählich zu Krystallen erstarrt (die wohl den Malonanilsäureester vorstellen [?]).

Schliesslich wurde eine Probe in Alkohol gelöst und zwei Stunden Wasserdampf durchgeleitet: nur ein geringer Teil geht unverändert über, das meiste wird gespalten und zwar analog dem obigen in Benzoesäure und Malonanilsäure.

„Dibenzoylmethan“

(Oxybenzalacetophenon).

$$C_6H_5C(OH) = CH-COC_6H_5$$

Das „Dibenzoylmethan“ zuerst erhalten von *v. Baeyer* durch Spaltung von Dibenzoylessigsäure mit Wasser, wurde von *Claisen* mit Hilfe seiner Natriumäthylatsynthese aus Benzoeester und Acetophenon dargestellt (B. 20. 655). Die dort gegebene ältere Vorschrift findet sich durch eine neue, sehr detaillierte ersetzt Ann. 291. 52. Später haben dann *Wislicenus* und *Löwenheim* (Ann. 308, 223) aus Benzalacetophenon, durch Addition von 2 Br und Verseifung [21]) denselben Körper erhalten neben einem Isomeren, das leicht in jenes überführbar (Fällen seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser) sich durch den völligen Mangel an sauren Eigenschaften unterscheidet kein Kupfersalz bildet, keine Eisenchloridfärbung giebt u. s. w. *Wislicenus* erklärt dies sein Verhalten, indem er das neue Isomere als wahres 1,3 Diketon, das „alte“ Dibenzoylmethan aber als Oxybenzalacetophenon auffasst:

$$C_6H_5COH = CHCOC_6H_5$$

Damit stimmt auch, dass das neue, wahre Dibenzoylmethan indifferent gegen Phenylcyanat ist (*Wislicenus* erhielt beim Erhitzen beider Substanzen miteinander das Tripolymere des Cyanats), während das „Oxybenzalacetophenon“ damit reagiert. Es lag der Verdacht nahe, dass das Einwirkungsprodukt, welches *Wislicenus* als Urethan beschreibt, analog den andern beobachteten Fällen sich durch Spaltung als C-Derivat erweisen würde, entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5COH = C-COC_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad O:C-N{\small\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}} \end{array}$$

Wislicenus verwendet (vielleicht weil er in offenem Gefässe arbeitet) einen starken Übersehuss von i-Cyanat, er nimmt je 5 g (berechnet für gleichmolekulare Mengen 2.24 + 1.19), digeriert kurze Zeit bei 35° bis zur Lösung; Eintreten der Krystallisation nach einer Stunde, Verarbeitung nach 20stündigem Stehen. Nach meinen Versuchen, wobei nur ein geringer Überschuss Cyanat verwandt und im geschlossenen Rohr gearbeitet wurde, wird die Masse, ohne sich anscheinend mehr als ungefähr zur Hälfte zu verflüssigen, nach ca. 5stündigem Stehen (1 Std. davon bei 60°) fest und kann dann verarbeitet werden. Die Beständigkeit des Körpers gegen Alkali, seine Löslichkeit darin, wie auch in Sodalösung (allerdings sehr langsam [46]) lassen von vornherein Zweifel an seiner esterartigen Konstitution (Urethan) aufkommen. Man kann das Produkt gut reinigen und von event. entstandenen Diphenylharnstoff befreien, durch Aufnehmen der von überschüssigem Cyanat befreiten Masse mit viel Äther, Durchschütteln mit Soda und Wiederansäuern mit Schwefelsäure.

Äthert man den Niederschlag der sauren Flüssigkeit unter Zusatz von Ammonsulfat aus, so erhält man fast ohne Verlust das reine

Carbanilido-oxybenzalacetophenon,

welches durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann. — Nachdem die Beständigkeit gegen kaltes Alkali einmal erwiesen war, wurden, um jenen recht langwierigen Prozess zu sparen, weitere Versuchsmengen nur durch einfaches Umkrystallisieren von Nebenprodukten befreit. Nimmt man nach *Wislicenus'* Vorschrift Alkohol, so braucht man ungeheuer viel Lösungsmittel (ca. 1/2 l auf wenige Gramm) und es fallen aus „zarte Flocken von verfilzten Nadeln." Etwas besser eignet sich Methylalkohol event. unter Zusatz von etwas Chloroform, das

in der Hitze viel reichlicher löst, aber womöglich noch feinere Krystalle ausfallen lässt. Am besten eignet sich Essigäther (rein, pro synthesi, *Kahlbaum*; aus gewöhnlichem trat Zersetzung ein), sowohl was die Grösse der ausfallenden Krystalle, als die erforderliche Menge Lösungmittel anbelangt. Bei langsamem Abkühlen der heissen Lösung im erkaltenden Wasserbad erhält man so weisse Nadeln von mehreren mm Länge, bei 196 – 198° schmelzend. *Wislicenus* Angabe lautet auf 181° und es ist zu bemerken, dass bei sehr langsamem Erhitzen allerdings bei 181—83° ein Erweichen zu konstatieren ist. Ein aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt gab einen beträchtlich tieferen Schmelzpunkt, was wohl auf partielle Spaltung zurückzuführen sein dürfte, ergab doch die alkoholische Mutterlauge eingeengt und mit kaltem Wasser gefällt eine nicht unbeträchtliche Menge vom Ausgangsmaterial (Dibenzoylmethan) zurück.

Berechn. für $C_{22}H_{17}O_3N$

% C 76.97 % H 4.956 % N 4.08

A. S. 0.1205 gfd. CO_2 0.3402 gfd. H_2O 0.0505

gfd. % C 77.06 % H 4.656

A. S. 0.1451 gfd. N 5.15 ccm (12°; 712.5 mm)

gfd. % N % N 3.94

Löslichkeitstabelle: Charakteristisch den andern beschriebenen Produkten gegenüber durch seine geringe Löslichkeit in allen möglichen Solventien, insbesondere Äther (diese letzte Eigenschaft teilt es mit dem Produkt „Malonester + Phenylcyanat"). Schwer in heissem Benzol, leichter in Xylol, nicht in Ligroin, dagegen in viel Äthyl- oder Methylalkohol, heissem Aceton; schwer in Äther, heissem Chloroform, Eisessig, so gut wie unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, relativ leicht in Schwefelkohlenstoff und am besten in heissem Essigäther. Heisses Wasser löst nur Spuren.

Aus der nach *Claisens* Vorschrift bereiteten Natriumverbindung (Lösen von Dibenzoylmethan in viel absolutem Äther und Zufügen berechneter Menge alkoholischen Natriumäthylats, wobei ein reichlicher weisser Niederschlag fällt, der allerdings schlecht zu filtrieren oder auf Thon abzupressen ist) wurde durch Digestion des trocknen Salzes mit Cyanat derselbe Körper, wenn auch in schlechterer Ausbeute erhalten.

Die Spaltung mit der 1 Mol. entsprechenden berechneten Menge methylalkoholischen Kalis in 3.0%iger Lösung ergab beim Ausäthern der alkalischen Lösung Benzoylessiganilid, nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 108° schmelzend und charakterisiert durch seine blaugrüne Färbung mit Eisenchlorid. Beim Ansäuern und Ausäthern hinterblieb fast reine Benzoesäure. Es bleibt somit über die Konstitution des Körpers kein Zweifel, es ist ein C-Derivat entsprechend der oben gegebenen Formel und kein Urethan, das sich nicht in der Richtung des Versuches spalten könnte.

Das Kondensationsprodukt zeigt ein von den anderen etwas abweichendes Verhalten gegen Eisenchlorid. Beide Substanzen in absolut ätherischer Lösung zusammengebracht, bleiben ganz unverändert blassgelb, in alkoholischer Lösung zuerst ebenfalls, bei einigem Stehen jedoch tritt Färbung ein und zwar, wie als Kuriosum erwähnt werden mag, mit absolutem Alkohol schnell und Färbung in Grün oder Violettblau (Spaltung in Benzoylessiganilid), mit wässrigem Alcohol dagegen viel langsamer und rot. (Spaltung im Dibenzoylmethan.) Anders ein durch Ausziehen mit Alkali und Wiederausfällen mit Säure gereinigtes Präparat (welches übrigens auch um eine Kleinigkeit tiefer schmolz): Durch ätherisches Eisenchlorid nur sehr langsam verändert, färbt es sich mit alkoholischem sofort hell braunrot, welche Farbe sich sehr bald vertieft zu dunklem Rotbraun. Im Schmelzfluss

färben beide momentan blutrot mit der Farbe, die das freie Dibenzoylmethan bewirkt. Ein Unterschied in der Löslichkeit beider Formen war nicht wahrnehmbar. Wenn die Eisenchloridreaktion für das Vorhandensein von OH an doppelt gebundenem Kohlenstoff als charakteristisch gelten soll, müsste somit dem Kondensationsprodukt des Dibenzoylmethans, abweichend von den anderen, die Ketonformel

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO-CH-COC_6H_5 \\ \qquad | \\ \qquad O:CN{\small\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}} \end{array}$$

zuerteilt werden. Doch ist nach *Knorr* (Ann. 306, 376) die Enolform durchaus nicht immer von einer Eisenchloridreaktion begleitet, andererseits kann ja das Eisensalz nach *Wislicenus* (Vortr. über Tautomerie, pag. 243) selbst umlagernd wirken und ist daher entscheidend nur bei desmotrop isolierbaren, nicht bei Tautomeren oder allelotropen Gemischen. (Die intensive Färbung mit Acetessigester wird auf umlagernde Wirkung des Eisensalzes zurückgeführt.)

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt hinsichtlich der Nüance der $FeCl_3$-Färbung des Benzoylessiganilids und Acetessiganilids, dass die Litteraturangaben (*Beilstein*) lauten, dieses färbe grün, jenes blauviolett. Dies bedarf insofern der Berichtigung, als beide Anilide mit sehr wenig $FeCl_3$ eine blaue bis rote Farbe geben, die bei Zufügen von etwas mehr Eisensalz einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt. In mässig warmer Lösung entstehen sofort olivgrüne Färbungen.

Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die absolut ätherische Lösung des Dibenzoylessiganilids fällt kein Niederschlag; beim Verdunsten bleibt ein $FeCl_3$ dunkelgrün färbendes Spaltungsprodukt, sehr wahrscheinlich Benzoylessiganilid.

Ein negatives Resultat ergab die versuchte Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetylbrenztraubensäureester

(Acetonmonoxaläther) $CH_3COH - CH - CO - COOC_2H_5$. Trotz langer Einwirkung in der Kälte, wie in der Hitze konnte kein Additionsprodukt erhalten werden; ein analoges Verhalten zeigte Acetondicarbonsäureester, der wenigstens in Form der freien Verbindung nicht in Reaktion trat. (Auch *Brühl* konstatierte (B. 27, 2390) bei dieser Verbindung eine Abneigung in Hydroxylform aufzutreten.) Die Reaktion des Natriumsalzes geht anscheinend glatter, wurde aber nicht weiter verfolgt. Eine andere Verbindung, ebenfalls die Gruppe $COCOOC_2H_5$ enthaltend und sogar in den beiden desmotropen Formen isoliert, der von *Claisen* (Ann. 291/110) beschriebene Mesityloxydoxaläther

CH_3
CH_3>$C = CHCOCH_2COCOOC_2H_5$ zeigte wenigstens bei gemässigten Temperaturen auch in seiner Hydroxylform keine ausgesprochene Neigung zu glatter Reaktion. Aus dem Kaliumsalz wurden neben Polymerisationsprodukten stickstoffhaltige Substanzen zweierlei Art, unterschieden durch Eisenchloridreaktion, isoliert, deren Untersuchung noch aussteht.

Nach über 1 Jahr Stehen zeigte sich auch der freie Ester in Krystalle verwandelt, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften übereinstimmten mit dem einen jener Produkte.

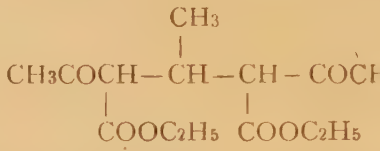
Ein anderer Misserfolg war vorauszusehen, nämlich die Reaktionsunfähigkeit der alkylierten Verbindungen vom Typus

R . CO . CHR . CO . R.

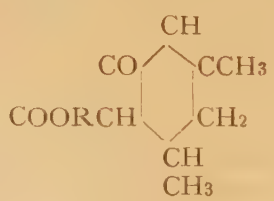
Äthylacetessigester, Propiopropionsäureester (d. i. Methylpropionyl-essigester) Äthylmalonester, Diphenylacetessigester $CH_2(C_6H_5) - CO - CHC_6H_5 - COOC_2H_5$ auch Methylacetylaceton blieben ohne jede Einwirkung auf Phenylcyanat; einzig und allein der Benzylacetessigester macht von diesem Verhalten eine Ausnahme. Auch die Ein-

wirkung auf die Natriumverbindungen zeitigte keine besseren Resultate.

Es lag nahe nach den günstigen Ergebnissen *Dieckmanns* mit dem Ketohexamethylencarbonester auch Cyclohexenoncarbonester zur Untersuchung heranzuziehen, die sich von jenem durch eine Doppelbindung im Ring mehr unterscheiden und von denen sich daher gesteigerte Reaktionsfähigkeit erwarten liess. Derartige Ester sind von *Knoevenagel* aus Äthylidenbisacetessigester (darstellbar aus Acetaldehyd + 2 Mol. Acetessigester + Piperidin)



durch intramolekulare Wasserabspaltung, Ringschluss und Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe erhalten worden durch Erhitzen mit Wasser unter Druck (Ann. 281, 104).



Analog haben *Hagemann* und *Callenbach* (B. 30, 639) aus Methylenjodid und 2 Mol. Natracetessigester einen γ Methyl-β Ketocyclohexenoncarbonester dargestellt, durch Ringschluss und Abspaltung von H_2O und $COOC_2H_5$ aus dem intermediär entstehenden Diacetylglutarester. Sowohl der *Hagemann*sche wie der *Knoevenagel*sche Ester lassen sich nun durch einfaches Ausziehen mit eiskalter Natronlauge in den beiden desmotropen Formen, als Keton und Enol isolieren und es war dies ein besonders interessantes Beispiel die Phenylcyanatreaktion auf ihren Wert zu

prüfen, ob aus ihrem Eintreten oder Ausbleiben, event. ihrem Eintreten einmal unter Sauerstoff-, einmal unter Kohlenstoffbindung sichere Schlüsse auf die Konstitution der ursprünglichen Verbindungen sich ziehen lassen. Leider zeigte bei beiden Estern keine der beiden Formen irgend welche Neigung zur Reaktion. Von dem *Knoevenagel*schen Ester insbesondere, von dem hinreichend Material zur Verfügung stand, blieben mehrere Versuchsproben unter den verschiedensten Bedingungen ohne sichtbare Einwirkung. (Eine davon war über 1 Jahr in Berührung.) Die Reaktion verläuft, wenn sie überhaupt eintritt, offenbar ausserordentlich langsam; vor Allem war ein Unterschied zwischen beiden tautomeren Formen **nicht** erkennbar.

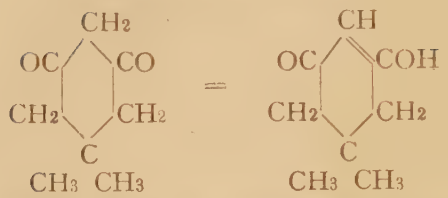
Nächst den Carbonsäureestern sollten auch die ringförmigen 1,3 Diketone der Reaktion unterworfen werden. An Stelle des noch nicht beschriebenen 1,3 Diketopentamethylens wurde Diketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$$

untersucht, aber bis jetzt mit negativem Erfolge. Es trat intensiv braunviolette Färbung, auch teilweise Lösung ein, beim Umkrystallisieren aber wurde das Ausgangsmaterial zum Teil zurückerhalten. Die Färbung ist wohl auf Bildung des polymeren, Anhydro- bis diketohydrindens (Wislic. Ann. 277, 362) zurückzuführen. Auch *Hantzsch* hat mit der NH_3-Reaktion das Diketohydrinden nicht als ψ-Säure charakterisieren können (Ber. 35, 246).

Besser geeignet sind die entsprechenden Hexamethylenderivate, das sind die unter dem Namen „Dihydroresorcine“ lange bekannten, leicht zugänglichen Körper

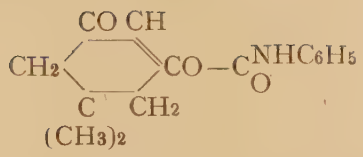
Dimethyldihydroresorcin.



Das Präparat wurde dargestellt nach *Vorländer* Ann. 304, 18) mit guter Ausbeute und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol rein.

Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenyl-i-cyanat und Dimethyldihydro-Resorcin (längere Zeit im Exsikkator getrocknet und am besten fein zu Pulver verrieben) im Einschlussrohr ist in der Kälte keine Einwirkung bemerkbar, die Flüssigkeit versickert anscheinend ohne zu reagieren in den oberen Schichten des weissen Pulvers. Bei längerem Erwärmen auf 40 – 60° tritt eine allmähliche, aber nicht vollständige Verflüssigung ein, schneller im kochenden Wasserbade. Sobald die Masse auch bei dieser Temperatur wieder ganz fest geworden ist, ist die Reaktion beendet; das rohe Kondensationsprodukt wird auf Thon abgepresst und bis zum Verschwinden des Geruchs nach Phenylcyanat mit Ligroin gewaschen. Dann wurde in Äther gelöst und mit wässeriger, kalter Natronlauge (5 %) kurze Zeit durchschüttelt. Es tritt ein deutlicher Geruch nach i-Cyanat auf, beim Ansäuern Trübung und nach dem Ausäthern und Abdunsten Krystalle vom S. P. 140°, nach einmaligem Umkrystallisieren 148°, d. h. es wurde Dimethyldihydroresorcin zurückerhalten. Aus der ersten Ätherlösung hinterblieb als NaOH unlöslich beim Verdunsten Carbanilid (S. P. 233°).

Eine derartig leichte Spaltbarkeit ist nur vereinbar mit der Annahme, dass hier ein Sauerstoffderivat entstanden war, von der Formel



Analog hat schon *Knoevenagel* aus dem Methyldihydroresorcin ein Phenylurethan erhalten und beschrieben, das nach ihm (Ann. 279, 149) leicht löslich in Alkohol, warmem Ligroin oder Benzol, schwerer in Äther, durch Wasser in das Ausgangsmaterial und Carbanilid zersetzt wird.

Um das neue Phenylurethan zur Analyse rein zu gewinnen, wurde der obige Versuch wiederholt. Aber schon beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus siedendem Alkohol trat Spaltung ein; es schied sich Dimethyldihydroresorcin aus und in der Mutterlauge fand sich der bei 50° schmelzende Carbanilsäureäthylester. Ja selbst beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Benzol trat der i-Cyanatgeruch deutlich wieder auf. Infolge dieser leichten Spaltbarkeit zeigte sich der Schmelzpunkt innerhalb einiger Grade schwankend und erst nach mehrmaligem Reinigen aus nur eben warmem, völlig „trocknen" Lösungsmittel war er konstant (104.5 – 105.5°). Die Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{17}NO_3$:

A. S. 0.1329	gfd. %	Ber. %
gfd. CO_2 0.3372	C 69.23	69.50
gfd. H_2O : 0.0836	H 6.99	6.56

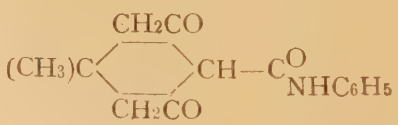
N-Analyse:

A. S. 0.15940		
gfd. 7.9 ccm (11°; 722 mm)	N 5.61	5.405

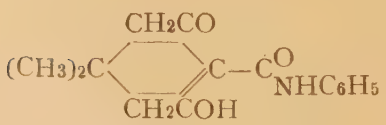
Das erhaltene Kondensationsprodukt ist kalt leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Aceton, Methylalkohol, heiss in Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, nicht

leicht in Äther, unlöslich auch in kochendem Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung; mit Alkohol befeuchtet und mit kalter Sodalösung durchschüttelt, giebt es nichts an diese ab; beim Ansäuern bleibt die filtrierte Sodalösung klar; der Filterrückstand in Äther aufgenmomen und vorsichtig eingedunstet bei Luftabschluss, giebt das unveränderte Kondensationsprodukt zurück. Beim Kochen mit der theoretischen Menge methylalkoholischen Alkalis (1 Mol. + 1 Mol.) während 2 Stunden, Abdunsten des Alkohols, Verdünnen mit Wasser und Ausäthern hinterbleibt: Carbanilsäure Methylester (S. P. 47°). Die alkalische Lösung dagegen gibt beim Ansäuern und Ausäthern: Dimethyldihydresorcin (S. P. 150°).

Bei der Darstellung fiel auf, dass sowohl die Mutterlaugen, wie die Ligroinwaschwässer (nach dem Einengen) starke Eisenchloridreaktion (kirschrot) in Alkohollösung zeigten, während das reine, oben beschriebene Kondensationsprodukt, wie erwähnt und übrigens selbstverständlich, gegen $FeCl_3$ vollständig indifferent ist. Da auch das Dimethyldihydroresorcin selbst in Alkohollösung so gut wie nicht färbt, so legte jene Beobachtung die Vermutung nahe, es könne nebenher durch Kohlenstoffbindung ein Isomeres von nebenstehender Formel



oder



entstanden sein. Die bei weiterem Einengen der Mutterlaugen ausfallenden Krystalle verlieren jedoch die Eigen-

schaft $FeCl_3$ zu färben und auch der letzte Verdunstungsrückstand zeigte auf Thon abgepresst und umkrystallisiert, fast den unveränderten Schmelzpunkt.

Ein Nebenprodukt konnte nur in sehr geringer Menge entstanden sein und war vom Thon aufgesogen worden.

Das Dimethyldihydroresorcin selbst, wenn man es zum Zweck des Trocknens längere Zeit auf 100—120° erwärmt, schmilzt zu einer braungelben, harzigen Masse, die sich nicht umkrystallisieren lässt, im übrigen das unveränderte Verhalten zeigt, so die charakteristische Reaktion mit Formaldehyd (*Vorländer*, Ann. 294, 316 und 309, 370) jedoch momentan in alkoholischer Lösung eine deutliche, braune Eisenchloridreaktion zeigt, im Gegensatz zum reinen Dimethyldihydroresorcin, welches erst in wässerig-alkoholischer Lösung und violettrot färbt.[47]) Da nun auch das auf und über den Schmelzpunkt erhitzte Sauerstoffderivat eine deutlich kirschrote $FeCl_3$-Reaktion zeigte, so wurde versucht das fragliche C-Derivat zu gewinnen

1. aus dem überhitzten D-Resorcin mit C_6H_5NCO,
2. durch Erhitzen des Sauerstoffderivates über seinen Schmelzpunkt im Einschlussrohr.

Das nach 1. dargestellte, rohe Kondensationsprodukt (schmierige Masse), momentan rote Eisenfärbung zeigend, wurde in heissem Benzol gelöst, mit Ligroin gefällt und das über Nacht ausgeschiedene mit heissem, etwas Chloroform enthaltenden Ligroin gewaschen. Die erhaltene gelbweisse Masse schmolz roh bei 89—100° und zeigte keine Eisenchloridreaktion mehr, wohl aber die Mutterlauge, aus der mittels alkoholischem Kupferacetats ein grünes Kupfersalz und daraus mit Schwefelsäure ein Körper vom Sch. P. 93°, allerdings in sehr geringer Menge erhalten wurde. An den Rändern der Krystallisationsgefässe scheiden sich dabei unerfreulich, zäh klebrige

Schmieren (in kaltem Chloroform leicht löslich) aus. Daneben entstand beträchtlich Diphenylharnstoff wegen des Feuchtigkeitgehaltes des schwer zu trocknenden Harzes.

Auch durch Erhitzen des oben beschriebenen Sauerstoffderivates im Einschlussrohr (3/4 Stunde auf 115°) wurde kein wesentlich besseres Resultat erzielt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kräftiger Geruch nach Isocyanat, beim Umkrystallisieren trat neben Diphenylharnstoff auf Dimethyldihydroresorcin und nur in der Mutterlauge durch Kupfersalz und Eisenchloridreaktion nachweisbar geringe Mengen des gewünschten Körpers.

Erhitzt man dagegen gleich im Anfang das Dimethyldihydroresorcin mit Phenylcyanat (2.8 + 2.4 g) im Einschlussrohr ca. 3 Stunden auf 175—200°, so wird die ganze Masse bald flüssig (nur am Boden des Gefässes bleibt immer ein auch bei noch höherer Temperatur sich nicht lösender Rest.) Die Farbe wird tief orange bis braun, in der Flüssigkeit sind beständig aufsteigende, perlende Gasblasen zu beobachten. Eine Reihe von Versuchen liess die erwähnte Temperatur als geeignetste erscheinen. Bei 150° z. B. entsteht schon das gleiche Produkt (3 Stunden erhitzt), jedoch sind die verunreinigenden gelben Schmieren beträchtlicher.

Beim Öffnen des Rohres (bisweilen ziemlich starker Druck) zeigt sich die ganze Masse glashart, bis auf einen am Boden befindlichen zäh schmierigen Anteil. Man kann aus diesem Rohprodukt durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin, schliesslich Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin unter Zusatz von Kohle ein fast reines Präparat (S. P. 93—94°) gewinnen, doch sind die oben erwähnten goldgelben Schmieren sehr störend; das Endprodukt ist oft noch gelb gefärbt oder wird bei längerem Stehen wieder gelb. (Kurzes Waschen mit Äther beseitigt die gelbe Farbe.) Die Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{17}NO_3$.

A. S. 0.1585	Ber. %	gfd. %
gfd. CO_2: 0.4038	C 69.50	69.48
gfd. H_2O: 0.0917	H 6.56	6.428
A. S. 0.1302		
6.5 ccm N		
(12^0; 722 mm)	N 5.405	5.624

Viel glatter geht die Reinigung des Rohprodukts durch Überführung in das Kupfersalz. Man nimmt die zerkleinerten Brocken in Alkohol auf (wenig Rückstand von weissen Nadeln, bei 270^0 noch nicht schmelzend; blieb ununtersucht) oder besser noch in Äther und fällt mit heiss gesättigter Lösung von Kupferacetet in 96 %igem Alkohol. Fast momentan, befördert durch Reiben mit einem Glasstab, fällt, in reichlicher Menge ein olivgrüner Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol blassblau aussieht, aus viel Benzol umkrystallisierbar ist und erst bei hoher Temperatur schmilzt. Beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure — da das Kupfersalz auch bei langem Schütteln mit der wässerigen Flüssigkeit unbenetzt bleibt, empfiehlt sich vorheriges Durchfeuchten mit Alkohol — und Aufnehmen mit Äther erhellt man als Verdunstungsrückstand direkt farblose grosse, schön ausgebildete Krystalle (und zwar zwei deutlich verschiedene Formen, Prismen und rhombische Tafeln). Rohprodukt aus Äther S. P. 91.5; nach dem Umkrystallisieren aus heissem Ligroin $93—94^0$. Aus 3.3 g Röhrcheninhalt wurde auf diese Weise erhalten 2.2 g Ätherrückstand. Verwendet man wässeriges Kupferacetat, anstatt des alkoholischen, so erhält man das Kupfersalz in schmierigen Flocken und auch beim Ansäuern ein unreineres Produkt. — Aus den Kupfermutterlaugen gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, weitere Mengen des Kondensationsproduktes zu gewinnen.

Die Analyse des Körpers ergab seine Identität mit dem durch direkte Reinigung (durch Umkrystallisieren) erhaltenen.

A. S. 0.1719	gfd. %	Ber. %
gfd. CO_2: 0.4378	C 69.46	69.50
gfd. H_2O: 0.1036	H 6.696	6.56

Es liegt in dieser Verbindung wohl zweifellos das unter Kohlenstoffbindung entstandene Vereinigungsprodukt von Dimethyldihydroresorcin und Phenylcyanat vor, und zwar nach der nächstliegenden Annahme entstanden durch Wanderung des Carbanilid-Radikals vom Sauerstoff an den ortho-Kohlenstoff.

Eine Entscheidung zwischen dieser Formel und einer durch Wanderung in para-Stelle sich ergebenden, die nach dem Verlauf der Salicylsäure Synthese (verschiedenes Produkt je nach der Verwendung von $C_6H_5ONa + CO_2$ oder $C_6H_5OK + CO_2$) auch möglich erscheint, wurde einstweilen, als weniger wichtig für den Zweck dieser Arbeit, vertagt. Vielleicht lassen die zwei verschiedenen beobachteten Krystallformen auf das gleichzeitige Entstehen beider Produkte schliessen.

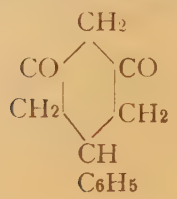
Der Charakter des erhaltenen Condensationsproduktes ist ein stark saurer, bemerkenswert seine grosse Beständigkeit gegen Alkali.

Es ist löslich in stark verdünnter Natronlauge, in konzentrierter scheidet sich die weisse Natriumverbindung in Flocken aus, die bei Zusatz von Wasser in Lösung gehn. Auch von Sodalösung wird es reichlich aufgenommen beim Durschütteln der ätherischen Lösung; um beim Ansäuern mit Schwefelsäure unverändert wieder abgeschieden zu werden. Die Lösung in kalter, überschüssiger Natronlauge giebt auch nach tagelangem Stehen beim Ansäuern das Ausgangsmaterial zurück. Ebenso trat beim Kochen mit 1 oder 2 Molekülen methylalkoholischen Kalis (3 Std. am Rückflusskühler) keinerlei Spaltung ein.

Das Kohlenstoffderivat ist zusehends leichter löslich, als das isomere Sauerstoffderivat in allen möglichen Solventien (Alcool, Benzol, Xylol Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Aceton, Eisessig u. a.). Schon in Spuren kalten Chloroforms löst es sich mit spielender Leichtigkeit, dagegen erst in einer grösseren Menge Äther, aber auch hier ohne jede Schwierigkeit, und beim Verdunsten besonders gut ausgebildete Krystalle hinterlassend. Durch seine Löslichkeit in heissem Ligroin unterscheidet es sich von dem Phenylurethanderivat, und kann so aus Gemischen getrennt werden, wie man sie z. B. durch Einwirkung der Componenten bei 125^0 auf einander erhält (es entstehen nahezu gleiche Anteile O- und C-Derivat). Im Unterschiede von dem Urethan, welches durch Wasser bald zersetzt wird, ist das Kohlenstoffderivat in viel kochendem Wasser löslich, und krystallisiert beim Abkühlen wieder aus. Selbst in sehr geringen Spuren zeigt es eine äusserst intensive kirschrote Eisenchlorid-Reaktion.

Auch auf dem Umwege der Einwirkung von Phenylcyanat auf die Natriumverbindung des Dimethyldihydroresorcins gelang es das gleiche C-Derivat zu erhalten. Jedoch ist bei Verwendung des trocknen Salzes (dargestellt in der bei Dibenzoylmethan angegebenen Weise nach dem Claisenschen Verfahren) die Ausbeute eine erheblich schlechtere; es entstand viel Diphenylharnstoff, auch fand sich unverändertes Dimethyldihydroresorcin vor. Glatter ist die Reaktion in alkoholischer Lösung, nach dem Michaelschen Verfahren, doch standen auch hier die Ausbeuten zurück hinter den durch Einwirkung bei höherer Temperatur erreichten.

Phenyldihydroresorcin.



zeigt im Wesentlichen ein analoges Verhalten, wie das Dimethyldihydroresorcin. Auch hier kann man Derivate zweierlei Art erhalten. Nur entsteht hier das reine C-Derivat schon bei wesentlich tieferer Temperatur, nämlich bei der des siedenden Wasserbades.

Nachdem zuerst wegen zu hohen Erhitzens (180°) nur unreine gelbbraune Produkte erhalten worden waren, die durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnten, wurden gleiche Moleküle der Reagentien im Einschlussrohr 6 Std. im Wasserbad von 50° erwärmt, danach noch circa 3 Std. bei Siedetemperatur des Wassers stehn gelassen. Beim Öffnen des Rohrs zeigt sich kein Druck, kein Geruch. Das Rohprodukt zeigt momentan kirschrote Eisenchlorid-Reaktion, ist löslich in 5%iger Natronlauge ebenso in Soda und durch Schwefelsäure wieder unverändert fällbar. Löslichkeitstabelle: gut löslich in Essigäther, Eisessig, Aceton, *Chloroform*, Benzol, auch Toluol und Xylol bei längerem Kochen, durch Ligroin aus diesen Lösungen wieder fällbar. Äther löst schwieriger wie das analoge Derivat des Dimethyldihydroresorcins; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, löslich schliesslich auch in viel kochendem Wasser.

Analysiert wurde ein durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alcohol gereinigtes Präparat, welches bei 132° schmolz (nach einmaligem Schmelzen einige Grad höher!!) und folgende Zahlen ergab:

A.-S. 0,1095; Gfd. CO_2 0,2969; Gfd. H_2O 0,0540.
A.-S. 0,1355; b = 713° mm; t = 13°; v = 5,8 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_3$:		Gefunden:
% C	74,26	73,91
% H	5,537	5,476
% N	4,5603	4,74.

Der Umweg über das Kupfersalz bei der Darstellung ist hier unnötig.

Zur Darstellung des Urethanderivates wurden zweimal je 0,5 Phenyldihydroresorcin und 0,3 Phenylcyanat

1. bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang stehen gelassen. (Schon nach kurzem Stehen in der Kälte Einwirkung durch teilweise Verflüssigung bemerkbar.
2. bei 40—50° über Nacht erwärmt.

Produkt 1 abgepresst und mit Ligroin gewaschen schmolz bei 160°, färbt Eisenchlorid nicht, wohl aber nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt. (Umlagerung in das isomere C-Derivat). Beim Versuch es aus Alcool umzukrystallisieren, trat schon Spaltung ein, denn die alkoholische Lösung zeigt dieselbe Farbreaktion mit $FeCl_3$ wie das freie Phenyldihydroresorcin, und nach längerem Kochen die erst ausfallenden Krystalle dessen Schmelzpunkt, während das Phenylurethan in der Mutterlauge bleibt.

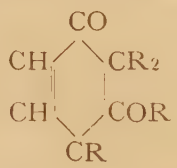
Produkt 2 abgepresst und mit Ligroin gewaschen zeigt unscharfen Schmelzpunkt: schon bei 110° erweichend wird es erst bei circa 150° flüssig.

Löslichkeitstabelle: löslich leicht in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff; heiss leicht in Xylol, Alkohol, Chloroform Essigäther, Eisessig, Aceton(viel), schwer in Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde ein aus heissem Benzol gereinigtes Präparat verbrannt. Dasselbe beginnt, (nach vorheriger Erweichung schon bei 125°)

zu schmelzen bei 155, um bei 155—60° unter Gasentwicklung und Gelbbraunfärbung ganz zusammen zu fliessen. Es ist ohne Einwirkung auf Eisenchlorid und unlöslich in Natronlauge.

0.1353 a. S.: 0.3689 CO_2; 0.0700 H_2O
0.0817 a. S.: 3.7 ccm N (15°; 721 mm)
$C_{19}H_{17}NO_3$: Ber. C 74.27; H 5.53; N 4.56
Gef. 74.34; 5.74; 4.98

Wie das Dihydroresorcin ausgeprägte Neigung zeigt in Ketonform zu reagieren, so auch das Resorcin selber, wenn auch in viel geringerem Grade. z. B. haben *Herzig* und *Zeisel* (Monatshefte für Chemie) einen Äthyläther eines Triäthylresorcins dargestellt von der Formel



und es erschien möglich unter geeigneten Bedingungen mit Phenylcyanat zu einem dieser Ketenolformel entsprechenden C-Derivat zu gelangen. Vom

Resorcin

hat *Snape* (Ber. 18, 2428) ein Einwirkungsprodukt auf 2 Moleküle Phenylcyanat beschrieben, und giebt an: Die Vereinigung beider sei keine vollständige, das Reaktionsprodukt zeige rein den S. P. 164°. Es wurde zunächst 1 mol. und 1 mol. (Zusatz der gleichen Menge frisch über Natr. destillierten Toluols) in Reaktion gebracht. Nach 6½ stündigem Erhitzen auf 189—190° zeigte der Röhreninhalt roh eine dunkelblutrote Färbung mit $FeCl_3$, wurde aber, seiner auch nach Abdunsten des Toluols öligen Consistenz wegen nicht weiter verarbeitet.

Ein anderer Versuch mit 2 mol. C_6H_5NCO unter sonst gleichen Bedingungen ergab einen fast ganz erstarrten Rohrinhalt, der nach dem Absaugen, Waschen mit kaltem Benzol und Umkrystallisieren aus Alkohol den S. P. 164° zeigte, Eisenchlorid nicht färbte und auch kein Kupfersalz gab. Wohl aber zeigen diese letzten beiden Reaktionen die Alkohol-Mutterlauge, sowie das vom Rohprodukt abgesogene Toluol. Allerdings hinterlassen diese Mutterlaugen beim fraktionierten Auskrystallisieren immer nur nicht färbendes, so dass ein eventuelles C-Derivat nur in geringer Menge entstanden sein kann. Auch war eine Umlagerung beim Überschmelzen des O-Derivates nicht nachweisbar. Der Schmelzfluss war indifferent gegen alkoholisches Eisenchlorid.

Eine Wiederholung des Versuchs bei noch höherer Temperatur (3 Std. auf 240°, 3 Std. auf 255°, 1½ Std. auf 270°) ergab ein Produkt von theerartiger Consistenz, in Lösungen z. B. in Alkohol von kirschroter Farbe, mit alkoholischem Eisenchlorid momentan tief schwarzrot gefärbt. Ausziehn der Lösung in Äther mit Alkali und Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten ergab nur Schmieren. Ein Geruch nach i-Cyanat trat beim Verdunsten einer längere Zeit mit der alkalischen Lösung geschüttelten Menge Äther nicht ein. Das Reaktionsprodukt war also nicht gespalten durch Natronlauge, wie es von dem Urethanderivat zu erwarten wäre.

Beim Stehen der alkoholischen Lösung mit wässrigem Kupferacetat schied sich allmählich ein dunkelgrüner, fast schwarzer Niederschlag aus, der gut abpressbar auf Thon war. — Die Verbindung selbst mit Schwefelsäure aus ihrem Salz frei gemacht, wird von allen Lösungmitteln mit intensiv blutroter Farbe aufgenommen. Der schmierige Ätherrückstand spottete bis jetzt aller

Reinigungsversuche durch Umkrystallisation, und seine Verarbeitung wurde darum aufgegeben.

Mehr Aussicht auf glatte Reaktion als Resorcin würde wohl ein 1,3 Dioxynaphtalin bieten; ist doch in allen Naphtalinderivaten der ungesättigte Charakter mehr ausgeprägt als in entsprechenden Benzol-Derivaten. (Vergl. Versuch mit Phenol und Naphtol.)

Während beim Resorcin Derivate einer pseudomeren Diketonform nicht wohl vorhanden sind (ausser dem Dinitroresorcin) so hat schon 1886 *A. v. Baeyer* nachgewiesen dass das Phloroglucin unter Verschiebung des Bindungswechsels einmal in Trihydroxylform (z. B. Triacetat) einmal in Triketoform (z. B. Trioxim) reagieren könne.

(Vgl. auch Monatsheft f. Chem. 21, 995. Käufler Tautomerie des Phlorogluc., sowie zahlreiche Abhandlungen in den Jahrgängen 1899—1900 derselben Zeitschrift). Vom

Phloroglucin

hat *Goldschmid* (Ber. 23 257 und 2179) ein Einwirkungsprodukt auf 3 mol Phenylcyanat beschrieben als Triphenylcarbaminsäure-Phenylester, bei 123° schmelzend, ein gelb-bräunliches Pulver, und schliesst daraus, dass das Phloroglucin bei Ausschluss umlagernder Substanzen als Trihydroxylderivat reagire. Da nun ein nach seiner Vorschrift dargestelltes Präparat aber deutliche, nicht schwache Eisenchloridfärbung zeigt und man bei tieferen Temperaturen (*Goldschmid* arbeitet bei 200°) ein Isomeres erhält, das jene Färbung nicht zeigt, so geht man wohl nicht fehl in Analogie mit den vorigen Beispielen hier die Existenz von O-Derivat und C-Derivat anzunehmen.

Meine Bemühungen das Goldschmid'sche Präparat analysenrein darzustellen, waren erfolglos. Beim Erhitzen der betr. Körper im Einschlussrohr auf 200° während

6 Std. resultierte ein Klumpen von Krystallspiessen, rotgrau, wie krystallisiertes Eisenoxyd. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielt ich bräunliche Pulver, die beträchtlich höher schmolzen. (150°; 160°; 178°; *Goldschmid* 123°.) Es wird sehr schwer von Äther aufgenommen, löst sich nur in viel Benzol und in sehr viel Alkohol, rastlos und glatt allein in heissem Eisessig ohne jedoch wieder gut auszukrystallisieren. Der Körper liess sich auch nicht in eine Kupferverbindung überführen. Beim Vermischen seiner alkoholischen oder Eisessig-Lösung mit alkoholischem (oder ammoniakal.) Kupferacetet fiel er unverändert wieder aus. Im übrigen zeigte er, wie bereits erwähnt Eisenchloridreaction, war aus alkalischer Lösung wieder durch Säure fällbar, ohne dass man aber diese Eigenschaft hätte zur Reinigung benutzen können. Versuche mit Phloroglucin-Natrium und Kalium in Alkohol, Aceton und Wasser Lösung hatten keinen Erfolg.

Darstellung des Urethanderivates: Je 0.38 Phloroglucin und 1.0 Phenylcyanat wurden (die eine Probe unter Zusatz von 1.0 Toluol nach *Goldschmid*) 2 – 3 Std. bei 60° erwärmt. Dass eine Einwirkung stattgefunden, zeigt sich schon nach kurzer Zeit beim Abkühlen, wobei die obere Schicht zu einer Gelatine erstarrt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere zwei Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt, ohne dass auch hier völlige Lösung hätte beobachtet werden können. Nach dem Öffnen des Rohrs (kein Druck) und Entfernen des Phenylcyanats durch Waschen mit Ligroin zeigte das Rohprodukt den S. P. 165 – 67°, und zeigte erst in der alkohol. Lösung des erkalteten Schmelzflusses eine dunkel braunrote Färbung mit $FeCl_3$. Zu weiterer Reinigung: Lösen in Äther und Fällen des Filtrats mit Ligroin, oder Umkrystallisieren aus reinem Aceton (: krümelige Brocken) oder besser heissem Eisessig. Der so erhaltene Körper

schmilzt bei 181° (schon erweichend bei 175°), löst sich schwer in Benzol, oder viel kochendem Xylol, Chloroform und Alkohol methyl. (kalt) und äthyl. (heiss), ebenso in heissem Essigäther, praktisch unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Er färbt $FeCl_3$ so wenig wie die Mutterlaugen[26].)

Ber. für $C_{27}H_{21}O_6N_3$	gefund.
C 67.08 %	66.82 %
H 4.348	4.8
N 8.695	7.961

(a. S. 0.1526; CO_2 0.3732; H_2O = 0.066)

(a. S. 0.1459; b = 716 mm; τ = 12.5°; v = 10.1 ccm.)

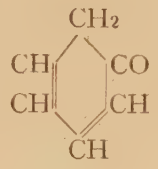
Die bisher untersuchten Substanzen enthalten alle die Configuration — $COCH_2CO$ —, oder deren desmotrope Form — $COH = CH - CO$ —. Nun ist ja namentlich durch Untersuchungen von *Marckwald, Thiele* und *Henrich* bekannt, dass eine der Reaktionsfähigkeit einer „entocarbonylen" Methylengruppe ähnliche, wenn auch nicht gleichkommende Beweglichkeit der Wasserstoffatome auch vorhanden ist in der Atomgruppierung — CO — CH_2 — C = C, wie sie sich im Glutaconsäure-Ester, in Phenol und Naphtol (in ihren Pseudoformen) findet, dass schliesslich jedes an Kohlenstoff mehrfach gebundene Element, Wasserstoffatome eines Nachbarkohlenstoffs besonders beweglich und reaktiv, sowohl substituierbar, wie verschiebbar in das Molekül von Addenden macht; eine Wirkung, die sich bis zur Ersetzbarkeit durch Metalle steigert, wenn mehrere solche doppelt gebundene Gruppen ein CH oder CH_2 einschliessen, und „beeinflussen".[27])

Die Beweglichkeit derartiger Methylen oder Methin-Wasserstoffatome steht allerdings nur ungefähr der der α-H-Atome von Monoketonen gleich, und es was nicht sehr wahrscheinlich dass diese Körper mit Phenylcyanat in

Reaktion treten würden. Für die Deutung der Phenylcyanatreaktion im Allgemeinen hätten aber gerade derartige Reaktionen viel Interesse geboten; vgl. theor. Teil Seite 17. Von derartigen leicht zugänglichen Körpern könnten in Betracht kommen:

Typus $C = C - CH^2 - CO$

Phenol (Pseudoform)



β-Naphtol (analog)

Desoxybenzoin $C_6H_5COCH_2$

Glutaconsäure-Ester $COOC_2H_5 - CH=CH - CH_2 - COOC_2H_5$

Typus $\begin{matrix} C = C \\ C = C \end{matrix}\!>\!CH - CO$

Indenoxalester

Typus $C = C - CH_2 - C - C$

Cyclopentadien, Inden, Fluoren

Typus $\begin{matrix} C = C \\ C = C \end{matrix}\!>\!CH - C = C$

Triphenylmethan.

Bei der vorläufigen, nicht abgeschlossenen Untersuchung stellte sich heraus, dass der Glutaconsäureester nicht reagiert (in einer seiner letzten Mitteilungen Ber. 35 erteilt ihm der Entdecker eine Hydroxylformel!) ebensowenig Triphenylmethan[29]) und Cyclopentadien. Dagegen sprechen Anzeichen (Lösung in der Kälte und nachheriges Auskrystallisieren) für Bildung eines Additionsproduktes bei Desoxybenzoin[28]), wenngleich dieses,

wohl weil sehr zersetzlich (Urethan) nicht isoliert werden konnte. Inden ergab rein weisse Krystalle roh bei 262° schmelzend, doch lässt die Unreinheit des technischen Ausgangsmaterials einstweilen keine Schlüsse ziehn. Aus

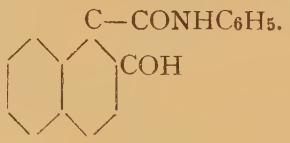
Phenol

und i-Cyanat hat schon *Leuckardt* bei Anwendung der AlCl3 Synthese nur das betr. Urethan bekommen. Weiter hat *Hantzsch* (Ber. 28, 2472) angegeben, dass bei Einwirkung von Phenolkalium dieses nur als Kontaktsubstanz wirke, und das tripolymere Cyanat entstehe. Der Sicherheit wegen wurde dieser Versuch wiederholt in der Erwartung, dass sich vielleicht mit Hilfe der so äusserst empfindlichen Eisenchloridreaktion in den Mutterlaugen Spuren von Salicylsäureanilid, durch C-Bindung entstanden würden nachweisen lassen. Allein ausser dem nebenher in geringer Menge entstandenen Carbanilsäure-Phenylester wurde keine Andeutung einer Nebenreaktion gefunden. (Die Einwirkung auf Phenolnatrium und Kalium verläuft mit derselben Heftigkeit, wie die oben beschriebene auf Natriumäthylat, die zu demselben Polymerisationsprodukt führt).

Es blieb noch übrig festzustellen, ob längeres Erhitzen des Carbanilsäure-Esters im Einschlussrohr über den Schmelzpunkt vielleicht Umlagerung bewirken würde. Der Ausgang des Versuchs bestätigte diese Erwartung nicht.

Verhält sich demnach das Phenol, wie ein gewöhnlicher tertiärer Alkohol, die nur unter Urethanbildung reagieren, so ergab ein Vorversuch mit β-Naphtol, dass nach fünfstündigem Erhitzen der Componenten auf 200° im Schiessofen beim Umkrystallisieren aus Benzol neben dem bereits beschriebenen Carbanilsäurenaphtylester eine

Eisenchlorid in Alkohollösung momentan tief olivgrün färbende Mutterlauge erhalten wird, die also wahrscheinlich das o-Naphtoesäureanilid enthält.



Anmerkungen.

1. Ann. 162, 77.

2. Ber. 18, 648 ff. „Stellt man sich die intramolekulare Atombewegung unter dem Bilde der am gestirnten Himmel wahrnehmbaren Bewegungen vor, so wird man die leichten und schnell bewegten Wasserstoffatome den Kometen vergleichen, welche auf ihren langgestreckten Bahnen unter Umständen von den Planeten eine bedeutend stärkere Attraktion erfahren, als von ihrem eigentlichen Centralkörper."

3. J. f. p. Ch. 48, 113.

4. Goldschmid, Ber. 23, 257 und 2179. „Bei Reaktionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Jonen veranlasst."

5. vant Hoff, Ansichten über org. Chemie III, 298. Denselben Begriff fasst Michael in den Namen „Plastizität des Kohlenstoffs" (J. f. p. Ch. 60, 318 ff.)

6. Derartige Untersuchungen: Brühl, J. f. p. Ch. 50, 119 (Molekularrefraktion), Perkin, Chem. soc. 1892/800; 1896/1025 (Molekularrotation), Hantzsch, Ber. 20, 2800; B. 21, 1754 Beziehungen zwischen Farbe (auswählender Absorption) und Constitution.

7. Lehrb. d. org. Ch. 1893, pag. 1025.

8. Leider ist das Resultat der verschiedenen physikalischen Methoden auch jetzt (13 Jahr später) noch ein ziemlich problematisches. Sie widersprechen nicht nur oft einander unter sich, sondern auch den Ergebnissen rein chemischer Forschung. Ja sie sind bisweilen direkt weniger leistungsfähig, als diese, weniger scharf, indem z. B. Körper mit deutlich verschiedenem chemischen Gesicht, wie Oxymethylen- und 1,3 Dicarbonyl-Verbindungen nach kryoskopischen Untersuchungen (Auwers,

Zeitschr. f. phys. Ch. 15, 33) sich beide gleich verhalten, nämlich wie hydroxylfreie Substanzen.

Vergl. auch Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (grosse Ausgabe) II, 2 S. 334.

9. Studien über Tautomerie, Ann. 306, 344.

10. Ann. 291, 154.

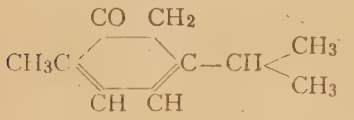
11. Ber. 32, 585.

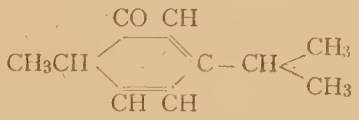
12. Ann. 291, 198. Allerdings neigt Wislicenus in seiner letzten Abhandlung (Ann. 312) dazu, die beiden Isomeren als geometrisch verschieden aufzufassen.

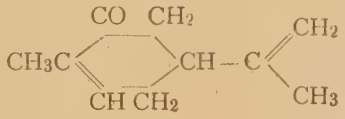
13. Ann. 308, 223 ff.

14. Ber. 29/2254 und B. 32, 602. Allerdings erhielt Hantzsch neben roten, schwer zu reinigenden Ölen hauptsächlich Diphenylharnstoff als Reaktionsprodukt; während Michael aus der Na-Verbindung des Nitromethans Nitroessigsäureanilid erhalten zu haben angiebt. (Ber. 29, 1794.)

15. Ber. 20, 3114. Für das Carvon kommen folgende Formeln in Betracht:







zwischen denen endgiltige Entscheidung noch nicht getroffen ist. Daher kann man, obgleich es mit KOH oder Phosphorsäure leicht in Carvacrol übergeht, von einem Beispiel von Desmotropie im eigentlichen Sinne hier kaum reden.

16. Samuel, Dissertation München 1899. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. Manasse kann nach neueren Ergebnissen allerdings auch hier von Tautomerie nicht gesprochen werden. Es finden während der Umlagerung in die Iso-form durchgreifendere Constitutionsänderungen statt.

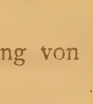
17. Ann. 303, 133.

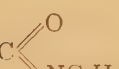
17 a. J. f. p. Ch. 35, 451; — 60, 316. — Ber. 29, 1794.

17 b. Dieckmann Ber. 33, 2002. — Behrend Ber. 33, 623; Ann. 314, 210.

17 c. Knoevenagel, Ann. 297, 149.

18. Dem Formylphenylessigester analog verhält sich der sog. Formylpropionsäureester HCOH – $C(CH_3)COOC_2H_5$. Er reagiert unter Urethanbildung.

19. Vgl. Die ähnliche Einlagerung von 

(analog  in Aldehyde (NaVbdg.) z. B. CO_2 + Benzaldehyd + Na; Beckmann Ann. 266.

20. Vgl. die Bemerkung über diese Färbung unter dem Abschnitt Dibenzoylmethan.

21. Für den analogen Fall des p-nitro Benzylidenacetophenons hat Wieland (Dissertation, München 1901) nachgewiesen dass hiebei als intermediäres Zwischenprodukt ein Acetal entsteht, indem die beiden Bromatome durch zwei OCH_3 ersetzt werden. Der genannte Forscher formuliert diesen Vorgang.

$$NO_2C_6H_4CHBr——CHBr—COC_6H_5 \rightarrow$$
$$NO_2C_6H_4C(OCH_3)_2—CH_2—COC_6H_5 \rightarrow$$
$$NO_2C_6H_4CO————CH_2—COC_6H_5.$$

22. Daher sich dann auch z. B. Benzoylaceton leichter aus Acetophenon und Essigäther bildet, als aus Aceton und Benzoeester ($C_6H_5COCH_3$ reagiert leichter in einer ψ Form als Aceton.) Claisen Ber. 20, 2180.

23. Vgl. Brühl, Ber. 27, 2398: ... ferner hat sich ergeben, dass die Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff die Ketonform begünstigt und stabilisiert."

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Nef zeigt sich dass das Benzylradikal weniger erschwerend wirkt. Benzylacetessigester reagiert mit Phenylcyanat im Gegensatz zum Diphenylacetessigester.

24. Ann. 317, 61 und 104.

25. Ann. 317, 31.

25 a. Dieckmann, Habil. Schrift S. 48 und 107.

25 b. Ber. 35, 1176.

26. Die von Michael (J. f. p. Ch. 42, 23) aus der Phenylcyanat-Reaktion gezogenen Schlüsse auf die Constitution des Phloroglucins sind damit hinfällig.

27. In Wirklichkeit nehmen ja neuere Forschungen hier überall gegenwärtig nicht nur eine „Beeinflussung“, sondern eine konstitutive Änderung, wenn auch nur bei einem Bruchteil der Moleküle an. Hantzsch schreibt in einer Abhandlung über Nitroparaffine: „. . . . auf Grund dieser Ergebnisse ist der immer noch weitverbreiteten Ansicht von der Fernwirkung gewisser negativer Gruppen (NO_2, CO, $COOC_2H_5$) und des durch sie angeblich hervorgerufenen Sauerwerdens eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms entgegen zu treten. . . . Es müssen immer erst Umlagerungen eintreten.“

Ähnliche Ansichten: Henrich, Ber. 33, 1437; „. . . nach der neuen Theorie ist die Reaktionsfähigkeit der fraglichen Wasserstoffatome also nur eine scheinbare, resp. indirekte.“

28. Über Reaktion von Desoxybenzoin Na mit CO_2 vgl. Ann. 266, 1 Beckmann.

29. Beim Erhitzen von Triphenylmethan mit Kalium entsteht $(C_6H_5)_3CK$, das sich mit CO_2 zu triphenylessigsaurem Salz verbindet.

30. Voraussetzung ist hierbei dass nicht vorher wieder ein Umklappen des Enolhydroxyls in die Ketonform stattfindet.

30 a. J. f. p. Ch. 60, 318 ff. — Ber. 29, 1794.

31. Nebenbei erscheint es doch wohl fraglich, ob (vgl. die Formel) des Natrium den Platz, den es im Natracetessigester inne hat, Lust hat zu tauschen gegen den am Carbonyl des Isocyanats, den Michael ihm anweisen möchte.

32. J. f. p. Ch. 42, 22 (Michael); — Ann. 308, 285 (Nef). Wislicenus, Vortrag über Tautomerie pag. 230 u. 253. Knorr Ann. 306; 334.

32 a. Energetische Kreisprozesse wie in diesen Fällen angenommen, sind sonst in der Natur nirgend nachweisbar (perpet. mob. 2. Art).

33. In der Litteratur finden sich öfter Angaben von Nebenprodukten bei der Phenylcyanatreaktion (so z. B. Goldschmidt B. 23, 268 bei Tetraoxytereptalsäureester; Heyl C_6H_5NCO + Oxydiphenylenketon J. f. p. Ch. 59, 455 u. a. m.) Dieselben sind von den betr. Autoren nicht weiter untersucht worden.

34. Zu bemerken ist, dass die Wanderung in allen Fällen mit erhöhter Temperatur vor sich geht in der Richtung O ⇝ N; O ⇝ C; N ⇝ C; also immer von dem negativeren Element fort an das weniger negative.

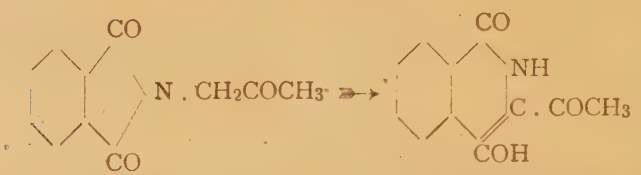
35. Beckmann hat diese Reaktion ausgedehnt auf Natrium-Verbindungen von Monocarbonylkörpern, um sie zur Konstitu-

tionsbestimmung zu verwerten, grade wie die Phenylcyanatreaktion. Er erhielt zum Teil zunächst unbeständige O-Derivate (RC = R), $\dot{O}COONa$ zum Teil auch C-Homologe, so aus Benzophenon-Natrium und CO_2 benzilsaures Natron. Auf 1,3 Dicarbonyl-Verbindungen hat er seine Untersuchungen nicht ausgedehnt.

35 a. Brunner-Seehofersche Synthese. Ber. 13, 930. Ber. 18, 1985 u. 1323.

36. Eine analoge Einlagerung von C_6H_5NCO in Acetanilid oder dessen Salze gelang nicht. (Erhitzen der Komponenten 5 Std. auf 200°.)

36 a. Erwähnt sei hier noch z. B. die sehr merkwürdige Umwandlung von Phtalimidoketonen in Derivate des Oxy-i-Carbostyrils



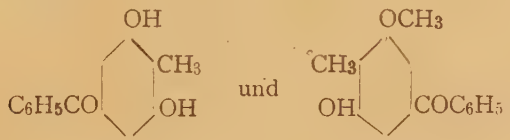
(Gabriel & Colman, Ber. 33, 2630.) Im weiteren Sinne wären hieher auch zu zählen die Verschiebungen von Radikalen in die para Stelle, oder an das δ-Elemnnt (NB. wenn unsere Anschauungen die Thatsachen hier wirklich richtig zum Ausdruck bringen. Das sehr häufig gleichzeitige Auftreten von Schiebung in o- und p-Stelle nebeneinander, von denen aber nur die erste Reaktion Analoga in offener Kette finden würde, lässt Zweifel daran berechtigt scheinen). Die Beispiele sind ja hier überaus häufig (phenylkarbonsaures Kalium in p-oxybenzoesaures Salz, phenylsulfonsaures in p-phenolsulfosaures Salz, Tautomerie von Chinonoxim und p-Nitrosophenol, Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol, Diazoamido- in Amidoazokörper, Oxyazobenzol aus Phenol und Diazobenzolsalz; Hofmannsche Umlagerung substit. aromatischer Amine, Benzidinumlagerung, Isomerisierung der N-Farbstoffbasen der Triphenylmethanreihe in Carbinole u. s. w. u. s. w.

37. Vgl. Claisen Ber. 15, 1777: „Umsetzungen, wie diejenige des Phenolnatriums mit Diazobenzolchlorid und zahlreiche andere zeigen, dass der mit dem Metallatom einer organischen Verbindung sich austauschende Rest nicht notwendig an die Stelle zu treten braucht, welche vorher das Metall einnahm. Solche abnorm verlaufenen Reaktionen, wie sie bei Phenol-

natrium die Ausnahme bilden, können bei Natracetessigester, als Folge von dessen räumlicher Konstitution vielleicht die Regel sein.

38. Stellt man alle Verbindungen nach der Phenylcyanatreaktion in eine Reihe zusammen, so würde an deren eines Ende die Alkohole und Phenole zu stellen sein, die nur Urethane bilden, an das andere Acetessigester und Verwandte bis zum stark sauren Acetylaceton, die nur C-Derivate bilden, in die Mitte Resorcin, Phloroglucin, Hydroresorcin und Oxymethylen Verbindungen, von denen beiderlei Derivate erhalten wurden. Eine derartige Skala ist, wie man sieht, nicht ganz korrespondierend mit einer solchen der Acidität, bei der die stark sauren Oxymethylen Verbindungen an der Spitze stehen müssten. Es lässt sich daher der Eintritt der Reaktion und ihr verschiedenartiger Verlauf nicht durchgehend in prinzipielle Beziehung bringen znm Grade der Acidität.

38a. Kostanecki (Ber. 28, 2302) erhielt bei der Methylierung von Benzoresorcin



alkalilöslich alkaliunlöslich.

„Der Vorgang ist wohl so zu interpretieren, dass im ersten Stadium der Reaktion der Aether entsteht, der sich aber im statu mascendi sofort zum Benzomethylresorcin umlagert. Solche Umlagerungen sind bei Phenolen und Aminen vielfach beobachtet werden. Viele Körper vom Typus C_6H_5OA und C_6H_5NHA können in Verbindungen übergeführt werden, die dem Typus $AC_6H_4 . OH$ und $AC_6H_4NH_2$ entsprechen."

39. Da von den Doppelbindungen des Cyanats eine dabei in zwei einfache übergeht, so stimmt dies nicht recht mit den Worten Nefs (Ann. 266, 62.) „Man mag sich über die Natur doppelt gebundener Atome eine Vorstellung machen, welche man will, so viel ist sicher, dass es eines Aufwands von Energie bedarf, um die zweifache Bindung in die einfache überzuführen."

38 b. Dafür dass auch im Falle der Entstehung von C-Derivaten die wirklichen, neutralen Ketonformen indifferent gegen C_6H_5NCO sind, und eine Addition nur an etwa in geringer Menge vorhandener Enolform (und anschliessende Gleich-

gewichtsverschiebung) stattfindet, scheint mir doch der deutlich erkennbare (siehe oben), wenigstens bis zu einer gewissen Grenze stetig erleichternde Einfluss bei steigender Acidität und somit Enolisierung deutlich zu sprechen.

41. Analog schreibt Wislicenus (Ber. 35, 164) in einer Abhandlung über die Umwandlung von alkylsubstituierten Imido äthern in die di-N-substituierten Säureamide:

„Man nimmt mit immer grösserer Bestimmtheit an, dass die Metall-Verbindungen der Säureamide dem Isoamidtypus angehören, während die freien H-Verbindungen die gewöhnliche Constitution besitzen. . . . Sind diese Anschauungen richtig, so ergiebt sich, dass zwischen den tautomeren Wasserstoffverbindungen und ihren isomeren Alkylderivaten kein prinzipieller, wohl aber ein sehr grosser gradueller Unterschied in Bezug auf die Leichtigkeit der Umwandlung besteht.“ — Hierin dürfte die eigentliche Schwierigkeit der chemischen Constitutionsbestimmung liegen. Man muss immer mit der Möglichkeit rechnen, dass unter den Erschütterungen des status mascens, oder den Bedingungen der „freien Reaktion“ dieselben Veränderungen bewirkt werden, wie durch Erhitzen, dass nämlich ein primär normal gebildetes Derivat der einen desmotropen Form sich sekundär in dasjenige der andern umwandelt.

41 a. Ich möchte, allerdings unter Reserve, auch die Reaktion des $KClO_3$ beim Erhitzen als Analogiefall hier einreihen. Intermediär entsteht Perchlorat, welches zwar einen Zustand grösserer Sättigung darstellt (Bildungswärme von $HClO_4$ fast doppelt so gross, als die von HCl; zudem Schwerlöslichkeit des $KClO_4$, gegenüber der Jonenenergie des gelösten KCl); aber leicht weiter in das beständigere KCl und Sauerstoff zerfällt. Auch die intermediäre Bildung von $MnCl_4$ und $PbCl_4$ beim Behandeln der Superoxyde mit HCl würde hieher gehören.

42. Ber. 33, 1469, Wislicenus und Goldschmidt: Umwandlung der Imidoäther in alkylierte Säureamide“:

„Diese Unbeständigkeit ist nicht ohne theoretisches Interesse. Wir sehen bei diesen Reaktionen Alkylgruppen an eine Stelle des Moleküls treten, welche offenbar nicht die für den Bestand des Endprodukts günstigste ist.“

43. Dass Isomerisierung mit einer Energieänderung gleichbedeutend ist, hat Ostwald hervorgehoben (Grundriss der allgem. Chemie, pag. 105 ff.): „Die Chemie besitzt für die Thatsache, dass es Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften giebt, den Ausdruck, dass deren „Konstitution" verschieden sei. Gewöhnlich veranschaulicht man sich diese Verschiedenheit durch verschiedene Anordnung der Atome, aus denen sich der Stoff aufbaut." Ohne die Hypothese zu Hilfe zu nehmen, die in dieser Vorstellung ausgesprochen ist, lässt sich sagen: „Solche Stoffe haben immer einen nach Art und Menge verschiedenen Energieinhalt, und verhalten sich deshalb in verschiedener Weise, wenn sie (mit oder ohne Mitwirkung anderer Stoffe) irgend welche Umwandlungen erfahren. Man verbindet daher am besten mit dem Begriff der Konstitution, den des Energieinhalts." Gerade das Kapitel der Tautomerieerscheinungen scheint mir eine gute Illustration dieser Sätze zu bilden. Besonders deutlich zeigt sich hier, wie eine geringe Änderung der Constitution, ein Wandern z. B. eines einzigen Wasserstoffs zwischen zwei benachbarten Haftatomen eine ganz beträchtliche chemische Energieänderung bedingt: die eine desmotrope Form ist neutral, die andere sauer oder basisch. —

Dass der Säurecharakter dem esterartigen gegenüber einen grösseren Energieinhalt bedeutet, bestätigt auch der grosse Unterschied der Verbrennungswärmen (gemessen an den Derivaten vom D-Resorcin).

44. Knorr, Ann. 293, 41: „Man muss sich immer bewusst bleiben, dass unsere Strukturformeln nur unvollkommene Bilder der Wirklichkeit darbieten können, weil sie die Bewegung der Atome im Molekül nicht wiederzuspiegeln vermögen." — pag. 35 ibidem: „Der grosse Eifer, mit dem in jüngster Zeit die Tautomerie und die intramolekularen Umlagerungen, lauter Erscheinungen, bei denen die intramolekulare Atombewegung eine Rolle spielt, studiert worden sind, erklärt sich wohl aus dem Bestreben, durch diese Studien die Erforschung des genannten Problems anzubahnen."

45. Das analoge Phänomen beobachtete Michael bei Natriummalonester (J. f. p. Ch. 37, 479).

46. Der Grund dieser Erscheinung ist wohl nur in der physikalischen Beschaffenheit zu suchen. Vergl. über die erschwerte Löslichkeit lufttrockener Substanzen. Claisen Ann. 291, 33 und Nef Ann. 282, 181.

47. Übrigens zeigen auch die letzten Krystallisationen aus den Mutterlaugen der Dimethyldihydroresorcin-Darstellung dieselbe Reaktion schwach.

Lässt man das überhitzte Produkt längere Zeit in Berührung mit Acohol und Aceton, so wird es allmählich wieder spröde und pulverisierbar; durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol lässt sich der Masse dann eine beträchtliche Menge reines, nicht färbendes Dimethyldihydro-Resorcin entziehen. In der Benzolmutterlauge hinterbleibt der $FeCl_3$ färbende geringe Rest.

48. Die betr. in der Litteratur vorhandenen Angaben sind nicht ganz richtig. Nach einer gütigen Mitteilung, die mir erst während des Druckes zuging, hat H. Bauer (Cyanursäurederivate, Dissert. Würzburg 1902) bei gewöhnlicher und höherer Temperatur stets das i-Cyanurat erhalten, dagegen bei -10^0 einen gemischten Ester $(CNOCH_3)(CONCH_3)_2$.

Lebenslauf.

Der Verfasser dieser Dissertation, Johannes Martin Ludwig Hoppe, geboren 11. Juli 1872 zu Berlin, besuchte das berl. Gymnasium zum grauen Kloster, das älteste Gymnasium der Reichshauptstadt, wo sein Vater Adelbert Hoppe als Professor thätig war.

Nach bestandenem Abiturienten-Examenund kurzem Studium verschiedener naturwissenschaftlicher Fächer, trat ich als Lehrling in die Apotheke des Herrn A. Falk in München ein, verbrachte die Zeit als Gehilfe in Genf, Wiesbaden und London, um zum Studium wieder nach München zurückzukehren. Nach bestandener Schlussprüfung setzte ich im Laboratorium von A. v. Baeyer das Studium der organischen Chemie fort, das seinen Abschluss in der hier vorliegenden Arbeit fand.

Meinen Lehrern allen statte ich an dieser Stelle meinen Dank ab.